

Prozess- und Dotierungseinflüsse auf $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten

Vom Fachbereich 18
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing.
Xianghui Zhou

geboren am 07.Dezember 1980
in Xi'an, China

Referent	:	Prof. Dr.-Ing. R. Jakoby
Korreferent	:	Prof. Dr.-Ing. J. Haußelt
Tag der Einreichung	:	23.10.2011
Tag der mündlichen Prüfung	:	09.01.2012

D17
Darmstadt 2012

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als Stipendiat des DFG Graduiertenkollegs TICMO und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien, Werkstoffprozesstechnik (IAM-WPT), des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen voran gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Rolf Jakoby (Institut für Mikrowellentechnik und Photonik (IMP), TU Darmstadt) für die Übernahme des Referats und die Förderung einer selbstständigen Arbeitsweise.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Haußelt (IAM-WPT, KIT und IMTEK, Uni Freiburg) sei gedankt für die Übernahme des Korreferats, seine Unterstützung und das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Dr. Joachim Binder (IAM-WPT, KIT) schulde ich Dank für die engagierte und umsichtige Betreuung der Arbeit, die fortwährende Unterstützung, das immer offene Ohr bei Problemen und Fragen, zahlreiche Diskussionen und Gespräche und das kritische und intensive Korrekturlesen der Arbeit.

Bei den Herren DI Mohsen Sazegar und Dr.-Ing. Andre Giere (IMP, TU Darmstadt) möchte ich mich für die Durchführung der Hochfrequenzmessungen samt Prozessierung der Dickschichten und zahlreiche hilfreiche Diskussionen bedanken.

Herrn Dr. Florian Paul (IMTEK, Uni Freiburg) gilt mein Dank für die Einarbeitung in das Themenfeld, die zahlreichen Diskussionen und das kritische Korrekturlesen.

Herr Dr. Guido Link und Frau Simone Miksch (Institut für Hochleistungsimpuls und Mikrowellentechnik, KIT) führten die Versuche des Mikrowellensinterns durch.

Frau Andrea Schatte und Herrn DI Andreas Friederich danke ich für eifrige Hilfe bei verschiedenen experimentellen Arbeiten.

Frau Margarete Offermann (IAM-WPT, KIT) schulde ich Dank für die Unterstützung bei den Laborarbeiten und bei den zahlreichen Laserbeugungs-, He-Pyknometrie- und BET-Messungen.

Herr Dipl.-Geow. Florian Stemme (IAM-WPT, KIT) unterstützte mich bei den REM-Aufnahmen, den EDX-Analysen und dem Korrekturlesen der Arbeit.

Frau Ulrike Maciejewski (IAM-WPT, KIT) war unermüdlich für zahlreiche REM-Aufnahmen.

Frau Christina Odemer (IAM-WPT, KIT) führte die keramographischen Untersuchungen durch.

Frau Daniela Linder (IAM-WPT, KIT) half mir bei den FT-IR-Messungen.

Frau Dr. Christel Adelhelm (IAM-AWP, KIT) danke ich für ICP-OES und RFA-Messungen.

Nicht unerwähnt bleiben sollte auch die große Hilfestellung bei dem kritischen Lesen der Arbeit und der Beseitigung der sprachlichen Defizite von Herrn Dipl.-Min. Christian Kohler, Frau Matina Kerperin, Herrn DI Andreas Friederich und Herrn DI Fatih Çetinel (IAM-WPT, KIT).

Für die konstruktive und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre möchte ich mich vor allem bei Frau Dr. Regina Knitter, der Abteilungsleiterin Keramik, und allen Mitarbeitern des IAM-WPT/KER herzlich bedanken.

Meiner lieben Frau Jun Zhang danke ich ganz besonders für ihre liebevolle Unterstützung. Meiner Mutter danke ich von Herzen dafür, dass sie alles getan hat, um mir diesen Weg zu ermöglichen.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung von Prozess- und Dotierungseinflüssen auf die Morphologie und dielektrischen Eigenschaften der siebgedruckten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten. Dabei stand die Erklärung der Beziehungen zwischen dem Gefüge und den dielektrischen Eigenschaften bzw. zwischen der chemischen Zusammensetzung und den dielektrischen Eigenschaften im Fokus.

Unterschiedlich behandelte Schichten wurden durch erhöhte Kalzinationstemperaturen, Verwendung unterschiedlicher Mahlprozesse, Variation der Sinterbedingungen und/oder Verwendung der verschiedenen Akzeptordotierungen hergestellt. Die mittleren Korngrößen d_{50} der Dickschichten liegen im Bereich von $0,27\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,56\text{ }\mu\text{m}$. Durch die Verwendung einer Pulvermischung aus zwei unterschiedlich feinen Pulvern kann eine niedrige Porosität von 25% in Co-F dotierten Dickschichten erzielt werden.

Die Permittivitäten der Schichten liegen im Bereich von 170 bis 392 bei $f = 10\text{ GHz}$ im ungesteuerten Zustand. Dabei zeigt die Kalzinationstemperatur und die damit verbundene Korngröße den Haupteinfluss auf die Permittivität der Schichten. Die (Fe, Co, Ni, Cu)-F Kodotierungen zeigen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Korngröße und die Permittivität der Dickschichten. Des Weiteren zeigen die mikrowellengesinteren Schichten eine leicht erhöhte Permittivität bei der gleichen Sinter Temperatur und Sinterzeit.

Der Verlustfaktor der Schichten ist stark frequenzabhängig im untersuchten Bereich von 5 bis 40 GHz. Eine deutliche Erniedrigung der dielektrischen Verluste kann bei den Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten im Vergleich zu den undotierten Schichten bei gleicher Frequenz beobachtet werden. Während die Korngröße einen großen Einfluss auf die Permittivität hat, spielt die chemische Zusammensetzung für den Verlust der Dickschichten eine wichtige Rolle. Erwähnenswert sind die Cu-F dotierten Schichten, die keine Verschiebung des Curie-Punkts und keine Verringerung des Verlusts aufweisen. Es wird vermutet, dass die Cu-Ionen nicht ins Kristallgitter eingebaut werden und lediglich als Sinterhilfsmittel in der Korngrenze fungieren.

Die Steuerbarkeit der undotierten Schichten lässt sich nicht allein durch die Korngröße, sondern durch das Verhältnis zwischen Korngröße und Sinterhalsgröße beeinflussen. Dieser Effekt kann mit einem Modell aus der Literatur erklärt werden. In den mikrowellengesinteren und den dotierten Dickschichten spielen sehr wahrscheinlich die Defektkonzentration bzw. die chemische Zusammensetzung gleichzeitig eine Rolle für die Steuerbarkeit.

Schließlich wurden erste Versuche zur Entwicklung eines BST-Glaskomposits in Hinblick auf die Erniedrigung der Sinter Temperatur durchgeführt, die das Potenzial der hergestellten Kompositschichten für die Anwendung mit LTCC-Substrate aufzeigen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die dielektrischen Eigenschaften der BST-Dickschichten durch die verschiedenen Prozessparameter und die Verwendung verschiedener Dotierungselemente beeinflusst werden können. Dies bietet insbesondere die Möglichkeit,

die BST-Dickschichten entsprechend den Anforderungen verschiedener Mikrowellenkomponenten maßgeschneidert herzustellen.

Abstract

The aim of this PhD-project was to investigate the influences of the process und doping on the morphology and microwave properties of screen-printed $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films. Thereby, the interpretation of the correlations between the morphology and the microwave properties and/or between the chemical composition and the microwave properties was in the focus of this work.

Differently processed thick films were fabricated through increasing calcination temperatures, applying differently grinded powders, adjusting the sintering conditions and/or applying various acceptor-doping. The median values of the grain size ranges from $0.27\text{ }\mu\text{m}$ to $0.56\text{ }\mu\text{m}$. A low porosity of 25% in Co-F codoped thick films was achieved by applying the powder mixture consisting of a fine- and a coarse-grained powder.

The permittivity of the thick films ranges from 170 to 392 at $f = 10\text{ GHz}$ in the untuned state. The calcination temperature and its associated grain size have a major impact on the permittivity of the films. The permittivity of the doped thick films depends on the applied doping elements. Furthermore, a slight increase of the permittivity through microwave sintering could be observed compared to the thick films conventionally sintered at the same temperature and duration.

The dielectric loss of the thick films shows a strong dependency on the frequency in the range investigated from 5 GHz to 40 GHz . A clear decrease of the loss could be observed at the Fe-F, Co-F and Ni-F codoped thick films. While the grain size influences permittivity obviously, the chemical composition plays an important role for the dielectric loss. The Cu-F doping is worthy of mention, because neither the shifting of curie point nor the reduction of dielectric loss took place. It suggests that the Cu ions can not be incorporated in the crystal lattice and just act as an agent to enhance the sintering.

Not the grain size but the ratio of the grain size to neck size has an influence on the tunability of the thick films. This effect can be explained with a published model. In microwave sintered und doped thick films, another impact factor such as the defect concentration und chemical composition may also have an influence on the tunability of thick films.

Finally, initial experiments to develop a BST-glass-composite with regard to lowering the sintering temperature of the thick films were carried out. The results show a good potential of the fabricated films for application in LTCC-Technology.

All the results indicate that the microwave properties of the BST thick films can be adjusted through various process parameters and doping elements. It is possible to tailor the BST thick films for different requirements of the microwave components.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Steuerbare Dielektrika	3
2.1.1 Dielektrische Polarisierung	3
2.1.2 Polarisationsverluste	4
2.2 Barium-Strontium-Titanate	6
2.2.1 Perowskit-Struktur	6
2.2.2 Mischkristallsystem Barium-Strontium-Titanat	8
2.3 Prozesstechnik für Barium-Strontium-Titanat	9
2.3.1 Pulversynthese	9
2.3.2 Schichtherstellung	11
2.4 Modifizieren der dielektrischen Eigenschaften von Barium-Strontium-Titanat	13
2.4.1 Modifizieren der Eigenschaften durch die Prozessführung	13
2.4.2 Modifizieren der Eigenschaften durch Dotierung	15
2.5 Modellierung der dielektrischen Eigenschaften von Dickschichten	17
2.5.1 Analytische Modellierung von Kompositen	18
2.5.2 Angepasste Modelle zur Beschreibung der Morphologie von BST-Dickschichten	20
3 Experimenteller Teil	24
3.1 Herstellung der BST-Proben	24
3.1.1 Synthese von BST-Pulvern	24
3.1.2 Herstellung von BST-Glaskomposite	27
3.1.3 Herstellung von Vollkeramiken	28
3.1.4 Herstellung von Dickschichten	29
3.2 Charakterisierungsmethoden	33
3.2.1 Chemisch-physikalische Charakterisierung	35
3.2.2 Dielektrische Charakterisierung	41
4 Ergebnisse und Diskussion	47
4.1 Charakterisierung der keramischen Pulver	47
4.1.1 Morphologie und Zersetzungsverhalten der Precursoren	47

4.1.2	Stöchiometrie der keramischen Pulver	50
4.1.3	Phasenzusammensetzung der keramischen Pulver	51
4.1.4	Mikrostruktur der keramischen Pulver	54
4.1.5	Sinterverhalten der BST-Pulver	57
4.2	Einfluss der thermischen Prozessführung auf undotierte Dickschichten .	59
4.2.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen an undotierten Dickschichten	59
4.2.2	Gefüge der undotierten Dickschichten	63
4.2.3	Dielektrische Eigenschaften der undotierten Dickschichten . . .	76
4.3	Einfluss der Dotierung	90
4.3.1	Phasen- und chemische Zusammensetzung der dotierten Dick- schichten	90
4.3.2	Morphologie der dotierten Dickschichten	93
4.3.3	Dielektrische Eigenschaften der dotierten BST-Proben	95
4.4	Einfluss der Prozessführung auf Co-F dotierten Dickschichten	107
4.4.1	Phasen- und chemische Zusammensetzung	107
4.4.2	Gefüge der gesinterten Schichten	109
4.4.3	Dielektrische Eigenschaften der gesinterten Schichten	110
4.5	Glaskeramische Komposite aus Gläsern und Cu-F dotierten BST	114
4.5.1	Phasenbildung der BST-Glaskomposite	115
4.5.2	Sinterverhalten und Gefüge der glaskeramischen Komposite . .	117
4.5.3	Dielektrische Eigenschaften von Dickschichten auf Basis von BST-Glaskompositen	120
5	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	130
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	150
A	Symbole und Abkürzungen	152
B	Anhang	154
B.1	Prozessdaten der Proben	154
B.2	Temperaturverlauf der thermischen Prozesse	157
B.3	Siebgedruckte Struktur	158
B.4	In CM-Extraktion verwendete geometrische Parameter	158
B.5	Darstellung des Probenhalters für das Mikrowellensintern	160
B.6	Verwendete Ätzlösungen für Strukturierung der Messstruktur	160
B.7	Chemische Analyse	161
B.8	Zusätzliche Röntgendiffraktogramme	164
B.9	Zusätzliche REM-Aufnahmen	168

B.10 EDX-Analyse	175
B.11 Zusätzliche Korngrößenverteilung	176
B.12 Dielektrische Messungenen	179

1 Einleitung und Zielsetzung

Im vergangenen Jahrzehnt haben sich die Anwendungen der drahtlosen Kommunikation vielfältig ausgebreitet und verändert. Vom Ferngespräch mit alten Handys über das GSM-Netzwerk bis zum Online-Surfen mit neuartigen Smartphones über das 3G-Netzwerk gewinnt die Mikrowellentechnik zunehmend für das Alltagsleben an Bedeutung. In der Computertechnik ist der Datenaustausch zwischen Rechner und Netzwerk sowie anderen Digitalgeräten über traditionellen Kabelanschluss völlig durch das WLAN (Wireless Local Area Network) oder Bluetooth-Schnittstelle ersetzbar. In der Logistik wird die RFID (Radio-Frequency Identification)-Technik mehr und mehr eingesetzt, um das riesige Rationalisierungspotential auszuschöpfen. Für die Vielzahl der Anwendungen wird eine Realisierung eines Kommunikationssystems angestrebt, das einen Multiband / Multistandard Betrieb ermöglicht. Voraussetzung für ein solches Kommunikationssystem sind elektrisch steuerbare Mikrowellenkomponenten, die kompakte Größe, starke Funktionalität, bessere Integrierbarkeit sowie günstige Fertigung vereinen kann. Als Kandidaten für die Realisierung dieser Komponenten kommen Halbleitertechnik, Mikro-Elektronische-Mechanische-Systeme (MEMS) sowie steuerbare Dielektrika in Frage.

Im Vergleich zu anderen Technologien zeichnen sich steuerbare Dielektrika durch einen vernachlässigbaren Leistungsverbrauch, eine sehr schnelle Ansprechzeit sowie einen hohen Q-Faktor aus [1, 2]. Die Dielektrika, die ein nicht-lineares Polarisationsverhalten zeigen, sind meist Ferroelektrika mit Perowskitstruktur. Die relativ hohe Permittivität der Ferroelektrika ermöglicht eine Realisierung von Komponenten geringer Abmessung. Eine der am häufigsten untersuchten Materialien in dieser Kategorie ist Barium-Strontium-Titanat (BST), das durch verschiedene Synthese-Routen gewonnen werden kann. BST kann in Form von dichten Keramiken, Dickschichten und Dünnschichten prozessiert werden. Jede Form hat ihre Vor- und Nachteile. Im Allgemeinen bietet die Dickschicht eine niedrigere Temperaturabhängigkeit, höhere Güten und eine kostengünstige Herstellung. Aufgrund der erforderlichen hohen Steuerspannung weisen BST-Dickschichtkomponenten eine höhere Linearität und eignen sich somit auch für Anwendungen mit hohen Leistungen.

Vorhergegangene Untersuchungen an BST-Dickschichten haben gezeigt, dass die dielektrischen Eigenschaften maßgeblich durch die Prozessführung und Dotierung beeinflusst werden können [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Zum einen konnten die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht durch die Variation der Prozessparameter verbessert werden. Ditum et al. [2] und Su et al. [7] haben gezeigt, dass die Permittivität der BST-Dickschicht bei 1 kHz von der Sintertemperatur abhängt. Es fehlt jedoch die Gesamt-

betrachtung der Abhängigkeit zwischen den Prozessverfahren und -parametern, dem prozessbedingten Gefüge der Schicht und den resultierenden effektiven dielektrischen Eigenschaften.

Zum anderen konnten die dielektrischen Eigenschaften insbesondere der Verlustfaktor der Dickschichten durch die Auswahl geeigneter Dotierungselementen optimiert werden. Paul et al. [5, 9] hat gezeigt, dass die Zugabe von Fluor als Donator in Fe-dotierten BST-Dickschicht den Verlustfaktor im Hochfrequenzbereich deutlich reduzieren kann. Ob die Kodotierung mit Fluor und anderen Übergangsmetallen den ähnlichen Effekt hat, ist ein Thema dieser Arbeit.

Mit Hilfe der LTCC (*Low-Temperature Cofired Ceramic*)-Technologie gelingt es, dreidimensionale keramische Strukturen aufzubauen, in welche passive Bauelemente wie Leiterbahnen, Widerstände und Kondensatoren, Fluidikstrukturen und optoelektronische Bauelemente integriert werden können [10, 11, 12]. Die Integration einer für den LTCC-Prozess tauglichen BST-Schicht mit hoher Steuerbarkeit in solche Mikrowellenkomponenten wird von mehreren Arbeitsgruppen angestrebt [13, 14, 15, 16, 17]. Dafür ist eine niedrige Sintertemperatur von BST erforderlich, die unterhalb des Schmelzpunkts von Silber (962 °C) liegt. Durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln zu BST oder Herstellung eines Kompositsystems mit BST und Glas kann die Sintertemperatur erheblich erniedrigt werden.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der prozesstechnischen Einflüsse, des Einflusses der Kodotierung mit Fluor und 3d-Übergangsmetallen von (Fe, Co, Ni, Cu) auf die dielektrischen Eigenschaften der BST-Dickschichten sowie Untersuchung des Einflusses bei der Zugabe von Gläsern hinsichtlich Erniedrigung der Sintertemperatur. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Ableitung der Gefüge-Eigenschaft-Beziehungen. Mit den vorliegenden Modellen wird angestrebt, den Einfluss von materialspezifischen Merkmalen wie Defektkonzentration im Kristall vom Einfluss des Gefüges wie Korngröße und Porosität in den Dickschichten zu unterscheiden.

2 Grundlagen

2.1 Steuerbare Dielektrika

2.1.1 Dielektrische Polarisierung

Stoffe mit geringer elektrischer Leitfähigkeit ($\sigma < 10^{-10} \text{ S/cm}$), die dadurch von einem elektrischen Feld E durchdrungen werden können, nennt man Dielektrika [18]. Dielektrika können in gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzuständen vorliegen.

Für einen Plattenkondensator mit dem Elektrodenabstand d und der Elektrodenfläche A kann dessen Kapazität im Vakuum C^{Vakuum} in Gleichung 2.1 berechnet werden.

$$C^{\text{Vakuum}} = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Hierbei ist ϵ_0 mit $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ die Permittivität des Vakuums. Bringt man einen Stoff als Dielektrikum in einen Plattenkondensator, so erhöht sich dessen Kapazität, was durch die relative Permittivität oder Dielektrizitätskonstante ϵ_r gekennzeichnet wird.

$$C = C^{\text{Vakuum}} \cdot \epsilon_r = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

Die Ladung Q , die auf den Elektroden gesammelt wird, hängt von der Kapazität C des Kondensators und der angelegten Spannung U ab.

$$Q = C \cdot U \quad (2.3)$$

Aus der Gleichung 2.2 und Gleichung 2.3 ergibt sich

$$\frac{Q}{A} = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{U}{d} \quad (2.4)$$

Die Flächenladungsdichte auf den Kondensatorplatten Q/A lässt sich durch die sog. *dielektrische Verschiebungsdichte* D ausdrücken und der Quotient U/d repräsentiert die elektrische Feldstärke E

$$D = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E \quad (2.5)$$

In einer allgemeinen Vektorschreibweise gilt Gleichung 2.6 nicht nur für den Fall des idealen Plattenkondensators, sondern auch für inhomogene Felder \vec{D} und \vec{E} in anisotropen Medien.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

Gleichung 2.7 macht deutlich, dass die Gesamtverschiebungsdichte \vec{D} die Überlagerung der Vakuumverschiebungsdichte und der Materialpolarisation darstellt.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (2.7)$$

Im Falle der elektrischen Polarisation ist es sinnvoll, die *dielektrische Suszeptibilität* $\chi = \epsilon_r - 1$ einzuführen:

$$\vec{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.8)$$

Ist die dielektrische Suszeptibilität χ der Materialien unabhängig von der Feldstärke und daher konstant, so nennt man die Materialien *lineare Dielektrika*. Im anderen Fall besitzen die Materialien einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen dielektrische Suszeptibilität und der Feldstärke, wie es in Gleichung 2.9 beschrieben wird.

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{E}} \quad (2.9)$$

Die Materialien, deren Suszeptibilität mit Gleichung 2.9 für beliebig angelegte elektrische Felder bestimmt werden können, werden als *nichtlineare Dielektrika* bezeichnet.

Die nichtlinearen Dielektrika mit einer starken Abhängigkeit der Permittivität vom angelegten E-Feld finden besonders bei der Realisierung von abstimmbaren Kondensatoren (Varaktoren) Anwendung. Gegenüber den anderen Materialklassen zeigen nichtlineare Dielektrika kleinen Stromverbrauch, schnelle Ansprechzeit und eine gute Linearität der Bauteile. Deshalb werden sie häufig als *steuerbare Dielektrika* bezeichnet.

Die *relative Steuerbarkeit* $\tau_\epsilon(E)$ von nichtlinearen Dielektrika wird in Gleichung 2.10 als die relative Änderung der Permittivität zwischen dem ungesteuerten und gesteuerten Zustand für eine gegebene elektrische Feldstärke definiert.

$$\tau_\epsilon(E) = \frac{\epsilon_r(E=0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(E=0)} \quad (2.10)$$

Neben der relativen Steuerbarkeit wird auch die absolute Steuerbarkeit gelegentlich in der Literatur [19] verwendet, die wie folgt beschrieben wird:

$$n(E) = \frac{\epsilon_r(E=0)}{\epsilon_r(E)} = \frac{1}{1 - \tau_\epsilon(E)} \quad (2.11)$$

2.1.2 Polarisationsverluste

Da das reale Dielektrikum aufgrund seiner elektrischen (Rest-)Leitfähigkeit kein ideales Verhalten zeigt, fließt ein ohmscher Stromanteil. Zur Quantifizierung des dielektrischen Verlusts wird die komplexe Permittivität $\underline{\epsilon}_r$ wie folgt definiert:

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r = \epsilon_r(1 - j \tan \delta) \quad \text{mit} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (2.12)$$

$\tan \delta$ wird durch den Betrag des Quotienten aus Imaginärteil und Realteil der komplexen Permittivität definiert und wird *dielektrischer Verlustfaktor* genannt. Die dielektrische Polarisierung und der Verlust eines dielektrischen Materials ergibt sich aus der Überlagerung verschiedener Polarisierungseffekte und ist stark von der Frequenz abhängig. Betrachtet man den allgemeinen Frequenzverlauf eines polaren Dielektrikums über einen breiten Spektralbereich, so fallen verschiedene Polarisationsmechanismen mit steigender Frequenz nacheinander aus, da die Reorientierung elektrischer Dipole nicht mehr in der Lage ist, dem elektrischen Wechselfeld zu folgen. Die Raumladungspolarisation, bei der die Umladung an den Korngrenzen zwischen dem leitfähigen Korn und der nichtleitenden Matrix erfolgt, fällt bereits bei einem niederfrequenten Wechselfeld (10^{-4} Hz bis 10^{-2} Hz) aus. Bei Frequenzen von einige kHz bis ca. 10 GHz spielt die Orientierungspolarisation, bei der sich permanente Dipole bei einem angelegten Feld nahezu vollständig ausrichtet, eine große Rolle. Bei optischen Frequenzen dominiert jedoch die ionische und elektronische Polarisierung, die zu *Resonanzerscheinungen* führt. Aufgrund der Überlagerung verschiedener Effekte erschwert sich die Interpretation der zugrunde liegenden physikalischen Phänomene bei Betrachtung des komplexen Frequenzverhaltens des realen Dielektrikums.

Die dielektrischen Verluste von Ferroelektrika in paraelektrischem Zustand wie Barium-Strontium-Titanate bei Raumtemperatur lassen sich im MW-Bereich weitergehend in einen Betrag der *intrinsischen Phononenstreuung* des idealen, homogenen Kristalls und einen Betrag des *extrinsischen Einflusses von geladenen Gitterdefekten* in realen Materialien wie Keramik, Dünn- und Dickschichten [19, 20, 21] aufteilen.

Der Ursprung der intrinsischen Verluste liegt in der Wechselwirkung zwischen dem Wechselfeld und den Phononen des Materials. Dieser grundlegende Verlust hängt von der Frequenz, Temperatur und Permittivität des Materials ab. Anhand des Modells von Vendik [19, 22] wird der intrinsische Verlust als eine Funktion der Frequenz ω , Temperatur T und Permittivität ϵ wie folgt beschrieben:

$$\tan \delta_{FL} \propto \omega T^2 \epsilon^{\frac{3}{2}} \quad (2.13)$$

In Anwesenheit des angelegten Steuerfelds wird die Symmetrie der Kristallgitter gestört und folglich tritt zusätzlich ein Verlustmechanismus auf, der als *quasi-Debye-Mechanismus* bezeichnet wird [19].

$$\tan \delta_{QD} \propto \omega \tau_e \quad (2.14)$$

Im Vergleich zum Verlust $\tan \delta_{FL}$ kann dieser Beitrag zu den gesamten intrinsischen Verlusten in einer höheren Größenordnung liegen [19, 21].

Neben dem intrinsischen Verlust ist der durch geladenen Defekte induzierte extrinsische Verlust in Keramiken und Dickschichten von Bedeutung. Eine Bewegung der geladenen Defekte, die das angelegte Mikrowellenfeld verursacht, führt zur Erzeugung

einer akustischen Welle und damit zu einem zusätzlichen Verlust. Dieser Verlust hängt von den effektiven Ladungen des Defekts Z , von der Atomkonzentration der Defekte n_d , von der E-Feldabhängigen Permittivität $\epsilon_{(E)}$ und eine Funktion der Frequenz $f(\omega)$ ab.

$$\tan \delta_{CD} \propto n_d Z^2 \epsilon_{(E)} f(\omega) \quad (2.15)$$

Ein besonderes Merkmal dieses Verlustmechanismus ist, dass sein Beitrag zum gesamten Verlust proportional zur Permittivität des Materials ist. Dies bedeutet, dass bei Abnahme der Permittivität des Materials mit steigender E-Feldstärke sich der Verlust $\tan \delta_{CD}$ gleichzeitig reduziert.

Zudem zeigen die defektreichen Materialien aufgrund der Abhängigkeit des Verlusts $\tan \delta_{CD}$ von der Konzentration der Defekte einen hohen extrinsischen Verlust. Im Vendik-Modell [20] wird die Qualität des Materials mit einem Parameter ξ_s charakterisiert, der durch die mechanische Verspannung, geladenen Defekte, Inhomogenität und Strukturdefekte im Material beeinflusst wird. Bei Einkristallen mit hoher Qualität liegt ξ_s im Bereich von 0,01 bis 0,05 bzw. bei Keramiken mit höherer Defektekonzentration im Bereich von 0,1 bis 1,5. Menesklou et al. [21] haben für ξ_s bei BST-Dickschichten einen Wert von 0,12 angenommen. Das berechnete Ergebnis zeigt zudem einen großen Beitrag des extrinsischen Verlusts zum gesamten Verlust.

2.2 Barium-Strontium-Titanate

2.2.1 Perowskit-Struktur

Die Kristallstruktur von Bariumtitanat und Barium-Strontium-Titanat entspricht der des Perowskit-Minerals (CaTiO_3) mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 .

In Abbildung 2.1 links ist die Elementarzelle von kubischem BaTiO_3 im idealen Fall abgebildet. Dabei besetzen Ba^{2+} -Kationen die A-Plätze und Ti^{4+} -Kationen die B-Plätze. Die abgebildete BaTiO_3 -Struktur ist punktsymmetrisch zum Mittelpunkt der Elementarzelle (ggf. Ti^{4+} -Kation) und deshalb paraelektrisch. Das Ti^{4+} -Kation im Zentrum ist oktaedrisch von sechs O^{2-} -Ionen umgeben, die auf den jeweiligen Flächenmittelpunkten sitzen. Die Würfecken sind von acht Ba^{2+} -Ionen besetzt. Die Ladungsmittelpunkte der positiven und negativen Ionen fallen in der Mitte der Elementarzelle zusammen, daher liegt kein Dipolmoment vor. Die Gitterkonstante beträgt $a = 3,996 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ bei $T = 120^\circ \text{ C}$ [23]. Erst unterhalb von etwa 120° C tritt spontane Polarisierung auf, was mit einer geringfügigen tetragonalen Deformation der ursprünglich kubischen Perowskitstruktur verbunden ist. Die spontane Polarisierung zeigt dabei in Richtung der c-Achse der tetragonalen Elementarzelle, wie die Abbildung 2.1 rechts darstellt. Die bei 20° C gemessenen Gitterkonstante der tetragonalen Elementarzelle betragen $a = 3,992 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und $c = 4,036 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [23]. Die Temperatur des Phasenübergangs vom kubischen zum

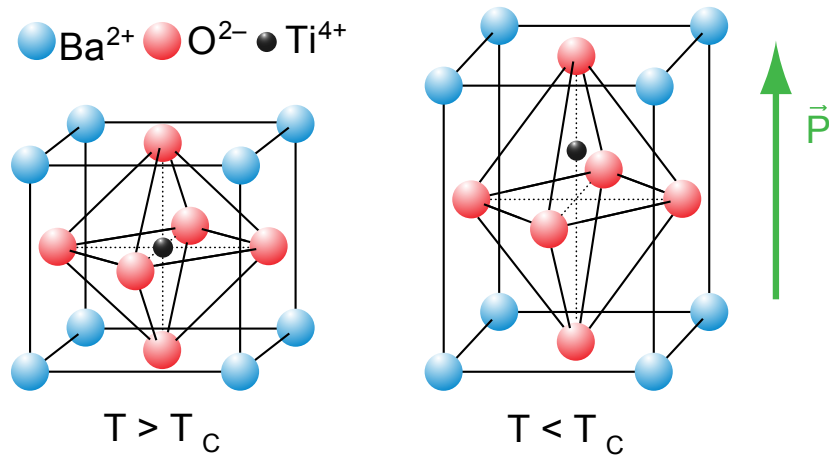


Bild 2.1: Die idealisierte Perowskitstruktur von BaTiO₃ in der kubischen oder tetragonalen Modifikation

tetragonalen wird als Curie-Punkt T_C bezeichnet, bei der die Frequenz der Gitterschwingung Null wird [24]. BaTiO₃ zeigt weitere Diskontinuitäten der spontanen Polarisation bei 5°C (tetragonal → monoklin) und bei -80°C (monoklin → rhomboedrisch), die jeweils mit einer Änderung der Kristallstruktur einhergehen (siehe Abbildung 2.2). Die Permittivität im Einkristall zeigt im ferroelektrischen Zustand eine ausgeprägte Anisotropie, d.h. ϵ_r ist abhängig von der Richtung des polarisierenden Feldes.

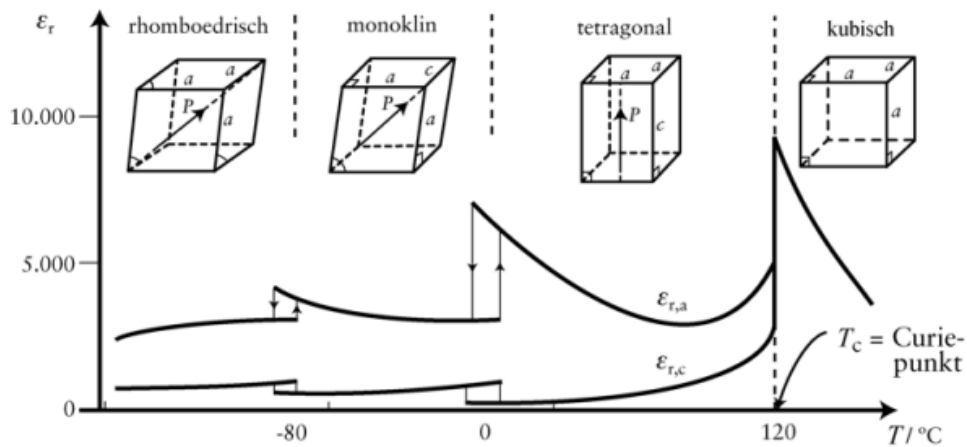


Bild 2.2: Relative Permittivität von BaTiO₃-Einkristall und Skizzen der Kristallstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur. Abbildung nach [24]

Die Temperaturabhängigkeit von ϵ_r in paraelektrischer Phase folgt dem Curie-Weiß-Gesetz:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}, T > T_0 \quad (2.16)$$

C ist eine materialspezifische Konstante, die als Curie-Weiß-Konstante benannt wird. T_0 ist die Curie-Temperatur und muss von den Curie-Punkt T_c unterschieden werden. Im BaTiO_3 liegt die T_0 etwa 10 K unterhalb von T_c .

2.2.2 Mischkristallsystem Barium-Strontium-Titanat

Durch die chemische Verwandheit der Elemente Barium und Strontium sowie den günstigen Toleranzfaktor des Strontiumtitanats kann Barium im Perowskitgitter durch Strontium ersetzt werden. SrTiO_3 zeigt eine lückenlose Mischbarkeit mit BaTiO_3 über den gesamten theoretisch möglichen Mischungsbereich [5, 25, 26, 27]. Mit steigendem Sr-Gehalt x im Mischkristallsystem Barium-Strontium-Titanat ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) ändert sich der Curie-Punkt und die Gitterkonstante vom ursprünglichen Bariumtitanat in Richtung des Strontiumtitanats. In Abbildung 2.3(a) ist die Curie-Temperatur des $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ des Einkristalls und der Keramik gegen den Ba-Gehalt aufgetragen. Es weist darauf hin, dass die Curie-Temperatur der Keramik etwas höher als die des Einkristalls ist. Dabei kann die Porosität und Ausdehnung der Körner in Keramik eine Rolle spielen, die durch die nicht gleichmäßig verteilten Ba- und Sr-Ionen in der Probe verursacht werden[28].

Die Abhängigkeit der Permittivität von Ba-Gehalt in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken wird in Abbildung 2.3(b) dargestellt. Durch Auswahl des Verhältnisses zwischen Ba und Sr in Mischkristallsystem kann die maximale Permittivität bei gegebenen Temperatur erzielt werden. Die Prozessparameter wie Sintertemperatur der Keramik könnten einen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen Ba-Sr-Verhältnis und Maximum der Permittivität haben. Die maximale Permittivität der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Keramik für eine Sintertemperatur von 1400 °C tritt bei $x=0,4$ auf, während das Maximum der Permittivität bei der Sintertemperatur von 1450 °C auf $x=0,6$ verschoben ist. Außerdem wird das Kornwachstum mit steigendem Sr-Gehalt gehemmt [29].

Die Steuerbarkeit der Barium-Strontium-Titanate kann zudem von dem Ba-Gehalt beeinflusst werden. Da die Nicht-Linearität von SrTiO_3 viel größer als die von BaTiO_3 ist, zeigt der Koeffizient der dielektrischen Nicht-Linearität von Mischkristall $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ allein eine lineare Abhängigkeit vom Sr-Gehalt. Dies bedeutet, dass bei gleicher Permittivität die Steuerbarkeit umso höher ist, je höher der Gehalt an Strontium im $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ist [19].

Der Zusammenhang zwischen Ba-Gehalt und dielektrischem Verlust im BST-Einkristall wurde von Vendik [30] untersucht. Der Trend zeigt, dass der dielektrische Verlust in BST-Einkristall proportional zu dem Ba-Gehalt ist [19]. Zudem zeigt reines SrTiO_3 einem hohen feld-induzierten Quasi-Debye Beitrag zum gesamten Verlust. D.h. für die

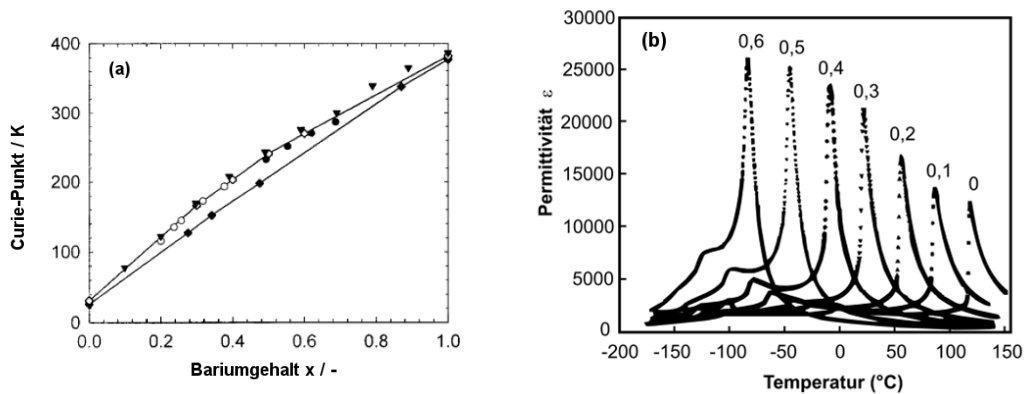


Bild 2.3: (a) Zusammenfassung des Curiepunkts der $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Einkristalle und Keramiken in Abhängigkeit von dem Ba-Gehalt anhand der Literatur. Gefülltes Karo steht für Einkristalle. Offenes Karo, Dreieck und offener Kreis stehen für Keramiken (Abbildung nach [28]). (b) Temperaturabhängige Permittivität der 1h bei 1450 °C gesinterten $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken (Abbildung nach [29])

praktischen Anwendungen als Mikrowellendielektrika ist das BST mit intermediärem Ba-Gehalt wie $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ eher interessant.

2.3 Prozesstechnik für Barium-Strontium-Titanat

2.3.1 Pulversynthese

Für die Herstellung des $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ oder BaO-SrO-TiO_2 -Systems existieren folgenden Syntheseverfahren:

- **Mischoxidverfahren:** Das Mischoxidverfahren wird zu den klassischen Herstellungsverfahren gezählt. Im Fall von $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ werden hauptsächlich BaCO_3 , SrCO_3 und TiO_2 als Edukte ausgewählt. Nach dem Mischmahlen der Karbonate sowie des Titandioxids wird die feinskalige Eduktmischung bei über 1300 °C kalziniert, um eine vollständige Festkörperreaktion zu gewährleisten. Nachteile dieser Methode sind die hohe Prozesstemperaturen, grobskalige Pulver mit breiter Partikelgrößenverteilung sowie lokale chemische Inhomogenitäten im Produkt.
- **Fällungsverfahren:** Edukte für Herstellung der Oxidkeramik über das Fällungsverfahren bestehen meist aus einer wasserfreien Mischung von Chloriden [31] oder aus wässrigen Lösungen von Nitraten, Karbonaten oder Hydroxiden [32, 33]. Vorteile dieser Methode sind die relativ einfache Durchführbarkeit mit guter Pul-

verqualität. Ein Nachteil ist die schlechte Kontrolle der Stöchiometrie insbesondere von $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [5].

- **Hydrothermale Verfahren:** Das Prinzip beruht auf der Löslichkeit der Edukte (z.B. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und TiO_2) in wässrigem Milieu bei leicht erhöhter Temperatur und hohem Druck [34]. Nachteilig ist wie bei dem Fällungsverfahren die schlechte Kontrolle der Stöchiometrie und die lange Reaktionsdauer.
- **Synthese aus der Gasphase:** Üblicherweise wird die Synthese in Reaktoren unter Gasströmung durchgeführt, wobei sich die Pulver in kälteren Bereichen abscheiden. Die ausführliche Beschreibung für dieses Verfahren findet sich in der Literatur [34, 35].
- **Sol-Gel-Verfahren:** Das Sol-Gel-Verfahren bietet die Möglichkeit, die Nachteile der oben genannten Synthesemethoden zu umgehen und wird daher als ein Syntheseverfahren für vielfältige keramische Stoffe eingesetzt. In dieser Arbeit wird ein modifiziertes Sol-Gel-Verfahren für die Synthese aller $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Pulver verwendet und wird im folgenden Absatz näher erläutert.

Sol-Gel-Verfahren

Die Sol-Gel-Methode beruht auf einer hydrolytischen Polykondensation. Hierbei sind die Ausgangsstoffe meist lösliche metallische Salze wie Halogenide, Sulfide, Nitride, Alkoxide oder metallorganische Verbindungen. In der anorganischen Materialsynthese werden fast ausschließlich metallorganische Verbindungen verwendet. Die Sole bilden sich durch eine Polykondensationsreaktion meist aus Metallalkoholaten oder Metallsalzen und Gelbildnern wie Wasser bzw. verbrückende Liganden. Die verbrückenden Liganden sind oft Karbonsäuren wie Essigsäure und β -Diketone wie das Acetylaceton. Als Sol bezeichnet man eine kolloidale Lösung, in der ein fester oder flüssiger Stoff in feinsten Verteilung in einem festen, flüssigen oder gasförmigen Medium dispergiert ist. Aus flüssigen Solen können durch weitere Vernetzung und Zusammenlagerung der Kolloide feste Gele entstehen. Trocknet man das lösungsmittelhaltige Gel, so entsteht ein kompakter Gelkörper, der auch Xerogel genannt wird. Diese müsse durch Kalzination in dem entsprechenden Metalloxid überführt werden. Die in dieser Arbeit verwendete Sol-Gel-Synthese, die an [5] angelehnt ist, erfolgt aus einer Polykondensationsreaktion aus Metallalkoholaten (Ti(IV)-Isopropanolate) und Essigsäure als verbrückende Liganden, die als Gelbildner dient. Durch die Modifikation der Alkoholate mit Essigsäure als Ligande wird die Reaktivität der Alkoholate soweit herabgesetzt, dass eine inhomogene Elementverteilung innerhalb des Sols vermieden werden kann [5]. Außerdem wird das Sol nach Polykondensation direkt mit Wasser verdünnt, um die nachfolgte Gelierung zu verhindern. Paul [5] zeigt, dass die Gelbildung im unverdünnten Sol bei Raumtemperatur 24h dauert, während sie im verdünnten Zustand einige Tage braucht. Er hat auch darauf hingewiesen, dass das schnelle Immobilisieren der Sole mit Verdünnung durch

Wasser zu einer homogenen Elementverteilung in den hergestellten keramischen Pulvern führt. Die ausführliche experimentelle Durchführung der Sol-Gel-Synthese wird in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Das Zersetzungsverhalten des Precursors wird dann in Kapitel 4 diskutiert.

2.3.2 Schichtherstellung

Da die Funktionskeramik meist mit elektronischen Leitungen in einem System integriert wird, ist das klassische Formgebungsverfahren für Strukturkeramik nicht geeignet. In Hinblick auf das Anwendungsgebiet der Mikrosystemtechnik, Mikroelektronik, Sensorik ist es erforderlich, das Material in kleiner Dimension herzustellen. Des Weiteren ist die Funktionskeramik häufig mit anderen elektrotechnischen Bauteilen in einem System zu integrieren. Hierbei wird das Material meist in Schichtform benötigt. Für die Anwendung in der Hochfrequenztechnik ist das $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sowohl in Form von Dünn- als auch Dickschichten sowie in Form von Einkristall und Vollkeramik eingesetzt worden. Jede Form hat ihre Vor- und Nachteile.

Dicht gesinterte BST-Vollkeramiken wurden in steuerbaren dielektrischen Resonatoren, Linsenantennen (*engl. lens antennas*) und als dielektrische Substrate für Mikrostreifenleitung (*engl. microstrip or strip line structures*) eingesetzt [13, 15, 36]. Im Vergleich zu Halbleiterbauelementen mit der gleichen Funktionalität sind die benötigte Steuerspannung von Vollkeramiken jedoch zu hoch, auch wenn Bauteile mit BST einen niedrigeren Verlust aufweisen.

Die Herstellung von Dünnschichten aus Barium-Strontium-Titanate war in den letzten zwei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung. Die Herstellungsmethoden sind vielfältig und lassen sich grob in physikalische Gasphasenabscheidung (*engl. Physical Vapour Deposition*, PVD), chemische Gasphasenabscheidung (*engl. Chemical Vapour Deposition*, CVD) und chemische Abscheidung aus der Lösung (*engl. Chemical Solution Deposition*, CSD) unterteilen.

Ein weit verbreitetes PVD-Verfahren stellt das Sputtern dar [37, 38], bei dem Atome von einem Ausgangsmaterial durch ionisiertes Gas herausgelöst werden und auf ein gegenüberliegendes Substrat kondensieren. Häufig verwendete Substrate sind Einkristalle von Saphir, MgO und LaAlO_3 , weil sie gegenüber dem Si-Einkristall als Standard in der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik besser an das Perowskitgitter angepasst sind [19].

Eine andere Methode zur Herstellung der Dünnschicht mit physikalischer Gasphasenabscheidung ist das PLD-Verfahren (*engl. Pulsed Laser Deposition*), die sich durch eine hohe Abscheidungsrate auszeichnet [39]. Die mittels PLD hergestellten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten [40] zeigen eine Steuerbarkeit von ca. 40% bei einer Feldstärke von 200 KV/cm und einer Frequenz von 100 kHz. Im Mikrowellenbereich von 10 GHz wird eine Dünnschicht mit Steuerbarkeit von 68,7% bei $E=133$ KV/cm berichtet [41].

Mit der chemischen Gasphasenabscheidung kann man sehr dünne BST-Schichten ($< 500 \text{ \AA}$) mit guter Kontrolle der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur herstellen [42]. Bei dem CVD-Prozess werden die metallorganischen Precursoren thermisch aufgedampft und dann in die Reaktorkammer eingepumpt, wo die Precursoren miteinander zum Produkt bei definierter Temperatur umgewandelt werden. Im Fall von BST werden hierbei oft von Ba-, Sr-, Ti- β -diketonaten als Precursor im CVD-Prozess ausgegangen [43]. Die abgeschiedene Schicht muss in-situ oder nachträglich getempert werden, um die Kristallisation der BST-Phase zu gewährleisten. Tombak [44] berichtet von einem Bandpassfilter, der auf einer mit CVD-Verfahren abgeschiedenen $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Dünnschicht mit einer Schichtdicke von 300 nm basiert und bei der Steuerspannung von 10 V eine Steuerbarkeit von 45% aufweist.

Zum CSD-Verfahren gehören Rotationsbeschichtung (*engl. Spin-Coating*) und Tauchbeschichtung (*engl. Dip-Coating*), die sich insbesondere als kostengünstige und flexible Verfahren erweisen. Das metallorganische Sol mit bestimmter chemischen Zusammensetzung wird mit den CSD-Verfahren oft auf das Silizium-, Saphir- bzw. Aluminiumoxid-Substrat [45, 46, 47, 48, 49] abgeschieden. Anschließend wird die Schicht getrocknet und getempert, damit eine Kristallisation und ein Kornwachstum durch den thermischen Prozess erzielt wird.

Generell kann eine große Steuerfeldstärke bei relativ kleiner Steuerspannung bei BST-Dünnschichten in der MIM-Struktur (*engl. Metal-Insulator-Metal Structure*) erzielt werden, weil die effektive Steuerfeldstärke bei einer konstanten Spannung umgekehrt proportional zur Schichtdicke ist. Dies führt demnach zu einer Erhöhung der Steuerbarkeit der Komponente.[50, 51, 52]

Dickschichten stehen zwischen Dünnschichten und Vollkeramiken und besitzen eine Schichtdicke von 1 μm bis ca. 500 μm . Gängige Methoden für die Dickschichtherstellung sind Foliengießen, Siebdruck, und elektrophoretische Abscheidung (*engl. Electro-Phoretic Deposition*, EPD) [2, 7, 8, 17, 53]. Im Vergleich zur physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung benötigt die Dickschichtherstellung keine Vakuumtechnik, deshalb stellt sie als ein kostengünstiges Verfahren dar. Zusätzlich ist die Kompositherstellung in Hinblick auf eine LTCC-Anwendung mit Dickschichttechnik leichter realisierbar.

Ein weiteres mögliches Verfahren zum Aufbringen von Dickschichtstrukturen ist der Tintenstrahldruck. In Anlehnung an die geläufige englische Bezeichnung wird er im Weiteren meist Inkjet-Druck genannt, der aus Bürogeräten zur Ausgabe von Text und Grafiken bekannt ist. Für die Herstellung passiver Bauelemente stellt sich der Inkjet-Druck als eine interessante Alternative zum Siebdruck dar. Kaydanova [54] hat berichtet, dass mit Inkjet-Printing hergestellte $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Schichten eine ungesteuerte Permittivität von 1000 sowie eine Steuerbarkeit von 30% bei 1 MHz und 9 V/ μm aufweisen.

Bei allen Dickschichtverfahren wird feinskaliges Pulver als Ausgangsstoff eingesetzt. Für grobskaligeres Ausgangspulver ist ein Mahlprozess erforderlich. In der ke-

ramischen Pulvertechnologie oft verwendete Mühlen sind Planetenkugel-, Attritor- und Rührwerkskugelmühlen, die jeweils einen unterschiedlichen Aufbau und Leistung besitzen. Für die weitere Verarbeitung muss das gemahlene Pulver je nach Verfahren mit gewissen Mengen an Lösungsmitteln, Bindemitteln und anderen organischen Zusatzstoffen vermischt werden, um den geeigneten Feststoffanteil und die entsprechenden rheologischen Eigenschaften einzustellen. Im Anschluss erfolgt der Sintervorgang. Dabei werden die Organik entfernt und die Körner der Dickschicht auf das Substrat gesintert.

2.4 Modifizieren der dielektrischen Eigenschaften von Barium-Strontium-Titanat

2.4.1 Modifizieren der Eigenschaften durch die Prozessführung

Der Einfluss der Korngröße und Porosität auf die Permittivität, den Verlustfaktor und den Phasenübergang von Bariumtitanat und $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ wurde von verschiedenen Autoren ausführlich untersucht. Die Korngröße und Porosität in Keramiken und Dickschichten hängen von dem Ausgangspulver und den Parametern der thermischen Prozessführung wie Sintertemperatur und -zeit ab. Zur Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf die dielektrischen Eigenschaften haben McNeal et al. [55] BaTiO_3 -Keramiken mit unterschiedlichen Korngröße von 0,2 μm bis 14 μm hergestellt, die einen deutlichen Unterschied bezüglich des Phasenübergangs und den dielektrischen Eigenschaften bis 10 GHz aufweisen. Der Anteil der tetragonalen Phasen verringert sich mit abnehmender Korngröße aufgrund der Zunahme der internen Verspannung im Kristallgitter. Daher zeigt das durch das hydrothermale Verfahren synthetisierte feinkörnige BaTiO_3 einen diffusen Phasenübergang. Die Permittivität der Probe nimmt mit steigender Korngröße jedoch nicht zu. Gegenüber der Probe mit Körnern von bis zu 14 μm zeigt die Probe mit mittlerer Korngröße von 2 μm die höchste Permittivität.

In einer anderen Arbeit von Zhang et al. [56] wurden Pellets aus feinkörnigem $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ bei Temperaturen von 900 °C bis 1350 °C gesintert. Die gesinterten Proben zeigen eine mittlere Korngröße von 190 nm bis 1860 nm und eine Porosität von 49% bis 82%. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die Permittivität von $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ eine konstante Zunahme mit steigender Korngröße bis zu 2 μm aufweist. Allerdings spielt die Porosität für die Permittivität ebenfalls eine Rolle, was jedoch von den Autoren nicht getrennt betrachtet wird. Deshalb ist die Zunahme der Permittivität nicht allein auf die Korngröße zurückzuführen. Für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ wurde der Einfluss der Porosität auf die dielektrischen Eigenschaften der Dickschicht von Zimmermann et al. [3, 57] untersucht. Die Permittivität von Dickschichten mit vergleichbarer Korngröße zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Porosität. Zudem wurde die Steuerbarkeit der Proben im Temperaturbereich von 70 bis 340 K bestimmt, welche ebenfalls eine Abhän-

gigkeit von der Porosität aufweist. Allerdings sind die Steuerbarkeiten unter Angabe unterschiedlicher Feldstärke dargestellt und können somit nicht als aussagekräftige Ergebnisse zur Bewertung der Materialien betrachtet werden.

Die Nutzung von Mikrowellen als Alternative oder Kombination zu konventionellen Heiztechniken wurde weltweit von einigen Arbeitsgruppen untersucht. Vorteile der Prozessführung wie Einsparung von Zeit sowie eine gesteigerte Qualität der Werkstoffe wurden in vorhergehenden Arbeiten festgestellt [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Zur Erzeugung hoher Mikrowellenleistung werden grundsätzlich die zwei Typen von Vakumelektronenröhren, Magnetron und Gyrotron verwendet. Das am weitesten verbreitete Magnetron als Mikrowellenquelle arbeitet üblicherweise bei Frequenzen von 915 MHz und 2,45 GHz. Die Leistung des Magnetrons liegt im Bereich von mehreren Hundert Watt bis 75 KW im Dauerbetrieb. Demgegenüber liefern Gyrotrons sehr hohe Leistungen von mehr als 1 MW bei Frequenzen bis über 100 GHz. Der wesentliche Unterschied zu einem Magnetron liegt im hochmodigen Betrieb eines Gyrotronresonators, der durch die Festlegung der Elektron-Zyklotron-Frequenz durch das Magnetfeld möglich ist. Dadurch steht bei gleicher Leistungsdichte mehr Resonatorwandfläche zur Verfügung, so dass insgesamt eine wesentlich höhere Leistung erzielt werden kann [63].

Im Vergleich zum konventionellen Sintern kann ein gleichmäßiges Sintern aufgrund der volumetrischen Heizung trotz sehr großer Aufheizrate erzielt werden. Neben dem schnellen Aufheizen beim Sintern wurden von dem nicht-thermischen Effekt des Mikrowellenfeldes vielfach berichtet. Eine systematische Untersuchung von mikrowellengesintertem ZrO_2 [66] zeigt, dass die Schwindungsrate bei jeder Temperatur proportional zur Leistung der Mikrowellen ist. Mit der maximalen Leistung von Mikrowellen war die Sintertemperatur beim Mikrowellensintern etwa 100 °C niedriger als die bei konventionellem Sintern. Das Mikrowellensintern mit einem 2,45 GHz-Magnetron für $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ wurde in einer anderen Arbeit [67] untersucht. Die mit einem kurzen Programm (Aufheizrate: 100 °C/min, Haltezeit: 20min) unter einem Mikrowellenfeld gesinterte Probe zeigt sowohl eine höhere Dichte als auch eine höhere Permittivität sowie einen niedrigeren Verlust gegenüber den konventionell gesinterten Proben (Aufheizrate: 3-5 °C/min, Haltezeit: 4h).

Zu den nicht-thermischen Mechanismen der Mikrowellenerwärmung von Materialien gibt es einige hypothetische Modellansätze, in denen der ponderomotive Effekt meist diskutiert und experimentell verifiziert wurde. Rybakov et al. [68] gingen davon aus, dass elektrisch geladene Ionen oder Leerstellen im Kristall sich in einem Mikrowellenfeld bewegen, die neben der Diffusion während des Sinterns zu der gesamten Stofftransportrate beiträgt. Diese Transportmechanismen erfolgen im gesamten Volumen des Kristalls isotrop, so dass die Teilchenkonzentration statistisch gleichmäßig verteilt ist. An den Grenzflächen kommt es jedoch zu Diskontinuitäten, die zu einer harmonischen Oszillation der Ionen- bzw. Leerstellenkonzentration führen. So entsteht eine sogenannte Fluktuation in der Körnern. Die Anwendung dieses Modells auf die Diffusion in der unmittelbaren Nachbarschaft eines keramischen Korns führt dazu, dass eine Pore

unter dem Einfluss eines linear polarisierten Feldes sich nicht isotrop schließen sollte [69]. Link et al. [70] haben experimentell nachgewiesen, dass eine bevorzugte Ausrichtung der Poren in gesinterten ZrO_2 -Keramiken senkrecht zu der während des Mikrowellensinterns angelegten polarisierten Feldrichtung vorliegt.

Zudem wurde die Verstärkung des elektrischen Felds im Bereich des Sinterhalses zwischen keramischen Körnern während des Mikrowellensinterns beobachtet [71, 72]. Abhängig von den dielektrischen Eigenschaften des Materials und der relativen Größe des Sinterhalses könnte die Energiedichte im Bereich des Sinterhalses ein bis drei Größenordnungen höher als die durchschnittliche Energiedichte im Korn liegen. Da die Stoffübertragung während des Sinterns überwiegend im Bereich des Sinterhalses stattfindet, könnten die ponderomotive Kräfte beim Mikrowellensintern eine wichtige Rolle für das Kornwachstum und die Verdichtung der Keramik spielen.

2.4.2 Modifizieren der Eigenschaften durch Dotierung

Durch Substitution des Kations oder Anions mit einem fremden Ion, das eine höhere oder niedrigere Wertigkeit besitzt, kann das Ladungsverhältnis im Kristall verändert werden. Diese Substitution ist in der Halbleiter-Technik als Dotierung bekannt. Die eingebrachten Fremdionen lassen sich in zwei Gruppe unterteilen:

- Ionen, die einen niedrigeren Ladungszustand als die zu ersetzenden Ionen besitzen, werden **Akzeptoren** genannt.
- Ionen, die einen höheren Ladungszustand als die zu ersetzenden Ionen aufweisen, werden als **Donatoren** bezeichnet.

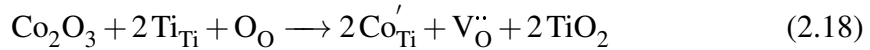
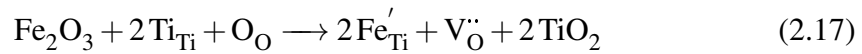
Im Fall von $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ersetzt das Fremdion abhängig von seiner Größe $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ auf dem A-Platz oder Ti^{4+} auf dem B-Platz. So ersetzt Ca^{2+} z.B. bevorzugt $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ auf dem A-Platz aufgrund eines vergleichbaren Ionenradius. Im Vergleich dazu werden Ti^{4+} -Ionen prinzipiell durch Ionen mit kleinem Radius wie Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} und Ni^{2+} ersetzt. Eine Donator-Dotierung mit F^- auf dem Sauerstoff-Platz ist aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien ebenfalls möglich. Effektive Ionenradien und zugehörige Koordinationszahlen der in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ vorkommenden Elemente und der häufig eingesetzten Dotierungselemente sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Wir gehen davon aus, dass die Akzeptoren mit relativ kleinem Ionenradius den B-Platz des Ti^{4+} besetzen. Zum Ladungsausgleich sollten dafür Sauerstoffleerstellen V_{O}

Tabelle 2.1: Koordinationszahlen(KZ) und effektive Ionenradien(IR) verschiedener Elemente [73]

Ion	KZ	IR / pm	Ion	KZ	IR / pm
Ba ²⁺	12	161	Ca ²⁺	12	134
Sr ²⁺	12	144			
Ti ³⁺	6	67	Fe ²⁺	6	61
Ti ⁴⁺	6	60,5	Fe ³⁺	6	55
			Co ²⁺	6	65
			Co ³⁺	6	54,5
			Ni ²⁺	6	69
			Ni ³⁺	6	54,5
			Cu ⁺	6	77
			Cu ²⁺	6	73
O ²⁻	6	140	F ⁻	6	133

produziert werden. Dies lässt sich mit der Kröger-Vink-Notation für den Akzeptor Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺ und Cu²⁺ wie folgt beschreiben:



Die Oxidationsstufe von +III für Eisen in Fe-dotierten SrTiO₃ nach thermischer Behandlung in Sauerstoff-Atmosphäre wurde in der Arbeit von Drahus et al. [74] berichtet. Paul [5, 9] ging davon aus, dass Fe³⁺ den Ti⁴⁺-Platz in Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dickschichten ersetzt und somit den Defekt Fe'_{Ti} bildet. Andere Oxidationszustände von Fe wie z.B. +II und +IV in Fe-dotierten Einkristallen kommen nur gelegentlich vor. Nach den Untersuchungen von Hagemann und Ihrig [75] hängt der Oxidationszustand des Cobalts in dotiertem BaTiO₃ von der Atmosphäre der thermischen Behandlung ab. Unter Wasserstoff-Atmosphäre erfolgt der Einbau von zweiwertigem Cobalt, während dreiwertiges Cobalt nach der thermischen Behandlung unter Sauerstoff- bzw. Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre in Bariumtitanat vorliegt. Daher wird davon ausgegangen, dass in der unter sauerstoff- und stickstoffhaltiger Luft gesinterten Ba_{1-x}Sr_xTiO₃-Probe das eingebaute Cobalt einen Oxidationszustand von +III aufweist. Die Autoren haben die mit anderen 3d-Übergangsmetallen wie Eisen und Nickel dotierten Bariumtitanate ebenfalls untersucht. Die gemessene magnetische Suszeptibilität der Probe zeigt, dass +III bei Fe bzw. +II bei Ni unabhängig von der Atmosphäre bei

thermischer Behandlung die dominante Oxidationsstufe ist [75]. In den Arbeiten von anderen Forschungsgruppen [41, 50, 76] ist zweiwertiges Nickel allgemein als Dotierungselement in dotiertem BaTiO_3 oder $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ angenommen.

Für Cu-Dotierung in BaTiO_3 hat Ihrig [77] behauptet, dass die Cu-Ionen nur durch einen bestimmten Prozess ins Kristallgitter eingebaut werden können. Allerdings hat Langhammer [78] die kristallographische Struktur der bei 1400 °C gesinterten BaTiO_3 -Keramik mit Cu-Dotierung bestimmt. Bei einer Cu-Konzentration von 0,2 bis 0,3 mol% nimmt der hexagonale Anteil gegenüber dem tetragonalen Anteil in der gesamten Keramik deutlich zu. Zudem weisen die Ergebnisse der EPR-Messung auf den Einbau des Cu^{2+} auf Ti^{4+} -Platz hin. Die Löslichkeit des Cu^{2+} in Bariumtitanat im Vergleich zu den anderen Übergangsmetallionen ist jedoch viel geringer [78].

Der entstehende Akzeptordefekt Fe_{Ti}' bildet mit der Sauerstoffleerstelle V'' ein nominell einfach positiv geladenes Assoziat $[\text{Fe}_{\text{Ti}}'\text{V}'']$, das mit einem weiter entfernten Eisen-Akzeptor-Defekt eine Defekt-Anordnung produzieren kann [5, 79]. Die Entstehung der Assoziat führt zur Ausbildung eines inneren Felds [80], welches die dielektrischen Eigenschaften von Perowskiten stark beeinflusst. Ein negativer Einfluss auf steuerbare Dielektrika ist die Erniedrigung der Steuerbarkeit [5, 9, 81]. Paul [5] hat versucht, die durch Akzeptor-Dotierung entstehenden Sauerstoffleerstellen wieder mit Fluoranionen zu besetzen, damit die Ausbildung der Assoziat beeinträchtigt und demnach das innere Feld reduziert werden kann. Nach seinen Untersuchungen ist der Einfluss der Akzeptor-Donator-Kodotierung mit Eisen und Fluor auf die Steuerbarkeit der Dickschichten gegenüber den rein Akzeptor-dotierten Schichten nicht signifikant. Da Fluorverlust während der thermischen Prozessführung unvermeidlich ist, ist die Fluorkonzentration in gesinterten Dickschichten so gering, dass eine Besetzung aller Sauerstoffleerstellen mit Fluorionen nicht erfolgreich ist.

2.5 Modellierung der dielektrischen Eigenschaften von Dickschichten

Ein in der Literatur oft verwendeter allgemeiner Ansatz zur Modellierung der dielektrischen Eigenschaften eines Zwei-Komponenten-Systems ist der eines Komposites. Dabei bestimmt das Verhältnis zwischen den einzelnen unterschiedlichen Materialien und die Mikrostruktur, also die Art wie die einzelnen Materialien zusammengefügt werden, die effektiven Materialeigenschaften eines solchen Komposites. Diese Modelle eignen sich für die Beschreibung der Eigenschaften eines keramischen Bulkkörpers bzw. einer keramischen Schicht mit einem gewissen Anteil von Porosität oder eines Systems, das aus steuerbaren Dielektrika und nicht-steuerbaren dielektrischen Materialien wie Glas oder Polymer besteht.

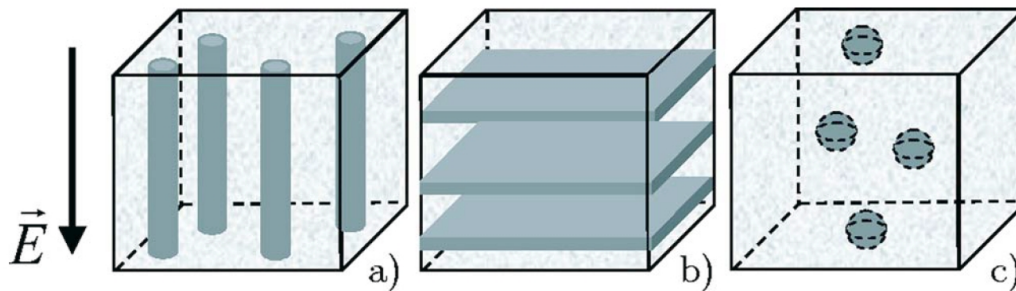


Bild 2.4: Schematische Darstellung des (a) Säulen basierten Modells, (b) Modells mit seriell geschichteten Platten und (c) Kugelmodells zur Beschreibung des Kompositsystems bestehend aus steuerbaren und nicht-steuerbaren Dielektrika [82]

2.5.1 Analytische Modellierung von Kompositen

Für das Kompositsystem einer Mischung von ferroelektrischen (steuerbaren) und dielektrischen (nicht-steuerbaren) Dielektrika und unter den Annahmen, dass

- die Permittivität des nicht-steuerbaren Materials viel kleiner als die des steuerbaren Materials ist,
- der dielektrische Verlust des nicht-steuerbaren Materials gegenüber dem des steuerbaren Materials vernachlässigbar ist,
- der Einfluss der chemischen Reaktion zwischen den Komponenten ausgeschlossen wird und damit die Feldverteilung nur von der räumlichen Verteilung der Komponenten beeinflusst wird,

haben Tagantsev und Shermann et al. [19, 82, 83] drei Modelle zur Beschreibung der effektiven dielektrischen Eigenschaften des Kompositsystems vorgeschlagen:

- ein Säulen basiertes Modell, bei dem eine Komponente als Säulen mit Grenzfläche parallel zu dem elektrischen Feld in Kompositsystem vorliegt (Abbildung 2.4 (a)).
- ein Modell mit seriell geschichteten Platten, bei den die Komponenten als Schichten mit Grenzflächen senkrecht zu dem elektrischen Feld angeordnet sind (Abbildung 2.4 (b)).
- ein Kugelmodell, bei dem die nicht-steuerbaren Komponenten als Kugeln in einer Matrix aus steuerbaren Materialien eingebettet ist. Das Volumen der Kugel sowie der Volumenanteil der nicht-steuerbaren Komponente müsste viel kleiner als die der steuerbaren Dielektrika sein (Abbildung 2.4 (c)).

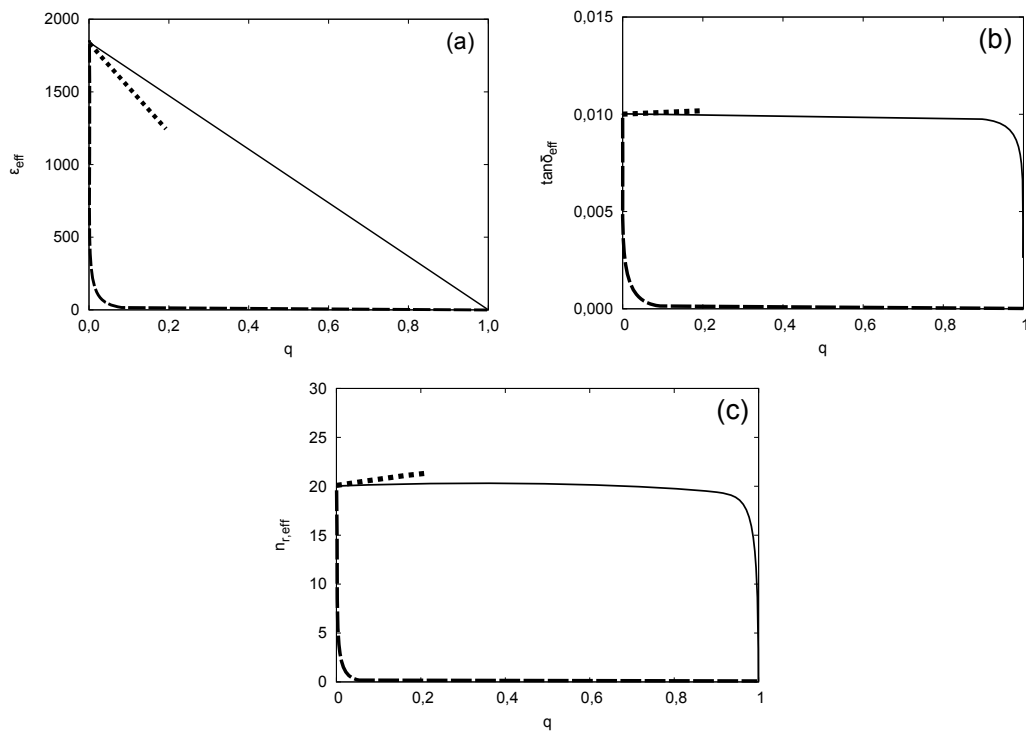


Bild 2.5: Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften (a) Permittivität (b) Verlustfaktor und (c) relative Steuerbarkeit von Volumenanteil des dielektrischen Materials. Durchgezogene Linie entspricht dem Säulen basierten Modell, Strichlinie dem Modell mit seriell geschichteten Platten und Punktlinie dem Kugelmodell. Abbildung nach [82]

Mit Hilfe der in [82] zusammengefassten Formeln lassen sich für diese drei Modelle die effektiven dielektrischen Eigenschaften modellieren. Die resultierenden dielektrischen Eigenschaften ϵ_{eff} , $\tan \delta_{eff}$ und $\tau_{eff}(E = 5V/\mu m)$ sind in Abbildung 2.5 unter Annahme eines ferroelektrischen Materials mit $\epsilon_{f,0} = 1800$ und $\tan \delta_f = 0,01$, sowie eines dielektrischen Materials mit $\epsilon_d = 10$ und $\tan \delta_d = 0$ für sämtliche Volumenanteile des dielektrischen Materials q dargestellt. Ein großer Unterschied zwischen den berechneten Werten des Säulen basierten Modells und des Modells mit seriell geschichteten Platten ist dabei deutlich zu erkennen. Beim Modell mit seriell geschichteten Platten führt die Zugabe des dielektrischen Materials zu einer dramatischen Absenkung der Permittivität, Steuerbarkeit und des Verlustfaktors. Beim Säulen basierten Modell hingegen zeigt nur die Permittivität eine lineare Abhängigkeit von dem Volumenanteil des dielektrischen Materials. Die Steuerbarkeit und der Verlustfaktor bleiben virtuell konstant bis zu einem Volumenanteil von 90%. Beim Kugelmodell werden die dielektrischen Eigenschaften aufgrund der Beschränkung des Modells nur bis zu einem Volumenanteil von 20% an dielektrischen Materialien berechnet. In dem untersuchten Bereich unterscheiden sich das Kugelmodell und das Säulen basierte Modell in dem berechneten $\tan \delta_{eff}$ kaum. Demgegenüber zeigt die Permittivität bei diesem Modell eine stärkere Abhängigkeit von q im Vergleich zum Säulen basierten Modell. Unter der Annahme $\epsilon_d \ll \epsilon_{f,0}$ und $q \ll 1$ kann die Korrelation zwischen ϵ_{eff} und q einfach wie folgt beschrieben werden:

$$\epsilon_{eff,0}^{Kugel} = \epsilon_{f,0}(1 - 1,5q) \quad (2.21)$$

Diese Formel ist als Bruggemanns-Formel [84] für die Beschreibung der Permittivität von Mischkörpern linearer Dielektrika seit Jahren bekannt.

Ein auffallendes Ergebnis ist die leichte Zunahme der Steuerbarkeit mit steigendem Volumenanteil von nicht-steuerbaren Materialien. Einerseits wird die effektive Steuerbarkeit des Kompositsystems durch Verringerung des Volumenanteils von ferroelektrischen Materialien, die für die Ansteuerung der Permittivität zuständig sind, reduziert. Andererseits können die eingebetteten Dielektrika mit viel niedriger Permittivität zu einer lokalen Verstärkung des elektrischen Felds führen, die weiterhin eine Steigerung der Steuerbarkeit hervorruft. Je nach Form und dielektrischen Eigenschaften der Dielektrika kann der zweite Effekt dominant sein [82]. Diesem Fall entspricht die berechnete Steuerbarkeit nach dem Kugelmodell.

2.5.2 Angepasste Modelle zur Beschreibung der Morphologie von BST-Dickschichten

Die bisher vorgestellten Modelle aus der Literatur zur Modellierung von Kompositsystemen aus ferroelektrischen und dielektrischen Materialien sind nicht in der Lage, die Mikrostruktur solcher Systeme präzise nachzubilden. Im Fall von realen Dickschichten

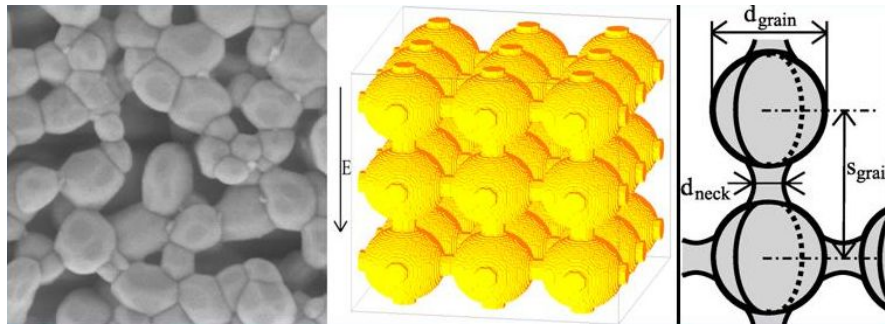


Bild 2.6: Schematische Darstellung des zur Modellierung der Mikrostruktur von Dickschichten verwendeten Modells [6, 85]

liegt die Porosität von etwa 30% deutlich über den Annahmen des Kugelmodells. Zudem wurde bei dem Modell davon ausgegangen, dass die Kugel sich nicht berühren. Dies entspricht jedoch nicht der Realität der mit Luft gefüllten Poren oder der zweiten dielektrischen Komponente im System.

Ein weiterer Ansatz zur Modellierung der Mikrostruktur von steuerbaren Dielektrika ist in [6, 85] vorgestellt. Dieser basiert auf der Modellierung einer Einheitszelle mit Hilfe der Methode der Finiten Differenzen im Zeitbereich (*engl. Finite-Difference Time Domain Methode*), die zur Berechnung der elektromagnetischen Charakteristik eines Systems mit nicht-linearen Dielektrika erweitert wurde.

Die zur Modellierung der Mikrostruktur der Dickschichten verwendete Einheitszelle ist in Bild 2.6 dargestellt. Zum Vergleich ist das reale Gefüge einer Dickschicht im Ausschnitt einer REM-Aufnahme gezeigt. Drei Parameter werden zum Variieren der Mikrostruktur im Modell eingesetzt: Der Durchmesser der BST-Körner, der Durchmesser der Sinterhalse als Verbindung zwischen zwei Körnern sowie der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier BST-Körner (siehe Bild 2.6). Wie aus dem Vergleich des Bildes ersichtlich, ist die Realität weitaus komplexer als das Modell, jedoch eignet sich das Modell um die Abhängigkeit der effektiven dielektrischen Eigenschaften von der Mikrostruktur zu untersuchen. Im Wesentlichen hat dieses Modell folgende Einschränkungen:

- Im Vergleich zu der statistischen verteilten Korngröße in realen Dickschichten haben die Körner im Modell lediglich eine einheitliche Größe.
- Die orts aufgelösten dielektrischen Eigenschaften, die durch Oberflächeneffekte und Materialinhomogenitäten zustande kommen, werden im Modell nicht berücksichtigt.
- Die notwendige Simulationszeit ist direkt mit der Größe der modellierten Struktur bzw. der Größe der Einheitszelle verknüpft.

Zur Untersuchung des Einflusses der Mikrostruktur auf die effektiven dielektrischen Eigenschaften der Dickschicht mit Hilfe des vorgestellten Modells müssen die entspre-

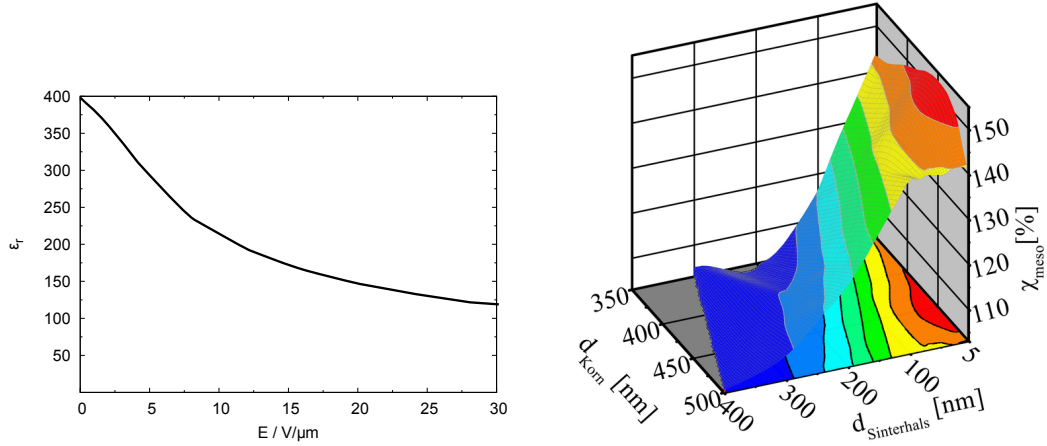


Bild 2.7: (a) Die in der Simulation verwendete feldstärkeabhängige Permittivität für BST bei 30 GHz. (b) Resultierende Steuerbarkeitseffizienz in Abhängigkeit von Durchmessern des Korns und des Sinterhalses bei einer Aussteuerung der Einheitszelle von $E_{\text{eff}}=5 \text{ V}/\mu\text{m}$ nach [85]

chenden Materialparameter von BST angenommen werden. Die von Giere et al. [6, 85] verwendete feldstärkeabhängige Permittivität ist in Abbildung 2.7(a) dargestellt, wohingegen ein konstanter Verlustfaktor von 0,05 bei 30 GHz angenommen wird. Aus der feldstärkeabhängigen Permittivität lässt sich die Materialsteuerbarkeit $\tau_{\text{BST}}(E_{\text{eff}})$ ableiten, die nur von der orts aufgelösten Feldstärke E_{eff} abhängig ist. Die zur Simulation verwendete kubische Einheitszelle hat dabei eine Kantenlänge von $0,5 \mu\text{m}$. Während der Abstand zwischen den Körnern mit 500 nm für alle Simulationen konstant gehalten wurde, wurde der Korndurchmesser im Bereich von 350 nm bis 500 nm und der Durchmesser des Sinterhalses im Bereich von 5 nm bis 400 nm variiert, sodass eine Einheitszelle lediglich zwei Halbkugeln mit zylindrischer Verbindung beinhaltet.

Mit Hilfe des speziell angepassten FDTD Simulationswerkzeuges ist es möglich, die effektive relative Permittivität im ungesteuerten und gesteuerten Zustand zu berechnen. Aus den resultierenden Permittivitäten lässt sich die simulierte Steuerbarkeit $\tau_{\text{resultierend}}(E_{\text{eff}})$ in Abhängigkeit der variierten Korndurchmesser d_{Korn} und Durchmesser des Sinterhalses $d_{\text{Sinterhals}}$ ableiten. Zur Bewertung der resultierenden Steuerbarkeit haben Giere et al. [6, 85] die Material-Steuerbarkeitseffizienz $\chi(E_{\text{eff}})$ (vgl. Gleichung 2.22) eingeführt, die es erlaubt, die simulierte Steuerbarkeit $\tau_{\text{resultierend}}(E_{\text{eff}})$ in Bezug auf die eingegebene Materialsteuerbarkeit $\tau_{\text{BST}}(E_{\text{eff}})$ zu bewerten.

$$\chi(E_{\text{eff}}) = \frac{\tau_{\text{resultierend}}(E_{\text{eff}})}{\tau_{\text{BST}}(E_{\text{eff}})} \quad (2.22)$$

In Bild 2.7(b) ist die sich ergebende Abhängigkeit der Material-Steuerbarkeitseffizienz für den verwendeten Parameterraum dargestellt. Das Ergebnis zeigt dabei eine sehr star-

ke Abhängigkeit von $\chi(E_{eff})$ vom Verhältnis zwischen den Korndurchmessern und den Durchmessern der Sinterhalse. Bei dem hier dargestellten Simulationsergebnis ist zu beachten, dass die Material-Steuerbarkeitseffizienz für den gesamten hier dargestellten Parameterraum nicht unterhalb von 100% fällt, sondern für große Körner mit kleinen Sinterhälsen Werte im Bereich von 150% und höher erreicht. Zudem zeigt die Material-Steuerbarkeitseffizienz eine starke Zunahme mit abnehmendem $d_{Sinterhals}$, während die Variation des Korndurchmessers d_{Korn} relativ kleinen Einfluss auf die $\chi(E_{eff})$ hat. Die Autoren haben die Ursache für dieses Verhalten im Folgenden erläutert.

Im Bereich des Sinterhalses besitzt das BST viel höhere Permittivität als die umgebende Luft, während das Volumenverhältnis zwischen BST und Luft vergleichbar ist. Dies führt zu einer Überhöhung des elektrischen Steuerfeldes in diesem Bereich. Da unter der Annahme einer einheitlichen Materialsteuerbarkeit die lokale Permittivität im gesteuerten Zustand nur die Funktion von Steuerfeldstärke ist, wird die Permittivität im Bereich des Sinterhalses im Vergleich zu der im Bereich des Korns stärker reduziert. Wenn man die Einheitszelle aus den mit Sinterhälsen gebundenen BST-Körnern als in Serie geschalteten Varaktoren betrachtet, sollte der Bereich des Sinterhalses als Varaktor mit kleinster Kapazität und größter Kapazitätsänderung den größten Einfluss auf die Gesamtcharakteristik haben. Die höhere Steuerbarkeit in diesem Bereich wie auch der stärkere gewichtete Einfluss dieser Region führt daher zu Steuerbarkeitseffizienzen größer 100%.

Die inhomogene Verteilung des elektrischen Feldes in keramischen Körnern wurde ebenfalls von Birnboim et al. [72] berichtet. Nach deren Untersuchungsergebnis ist das Feld im Bereich des Sinterhalses sogar 10-fach stärker als das durchschnittliche Feld im Material.

Im Gegensatz zu der Steuerbarkeit zeigt die Morphologieänderung nur einen sehr geringen Einfluss auf den Verlustfaktor nach den Untersuchungen an $\tan \delta$ von Giere et al. [6, 85].

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der BST-Proben

Alle in dieser Arbeit verwendeten Barium-Strontium-Titanat-Pulver wurden mittels eines modifizierten Sol-Gel-Verfahrens im Labor synthetisiert. Im Fall der BST-Glas-komposite wurde das hergestellte BST-Pulver mit den Glaspulvern gemischt und anschließend die entsprechenden Pulvermischungen zu Vollkeramiken oder Siebdruckpasten verarbeitet. Nach der Formgebung durch axiales Pressen oder Siebdruck wurden die Pellets bzw. Dickschichten bei unterschiedlichen Bedingungen gesintert. Neben dem konventionellen Sintern in einem Rohrofen wurde das Mikrowellensintern als zweites Sinterverfahren verwendet. Die gesinterten Proben wurden je nach Art der Probe in unterschiedlichen Verfahren für die dielektrische Charakterisierung präpariert.

3.1.1 Synthese von BST-Pulvern

Die BST-Pulver wurden mittels eines modifizierten Sol-Gel-Prozesses synthetisiert. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Im Gegensatz zum Mischoxidverfahren, welches häufig in der Literatur beschrieben wird, ermöglicht die nasschemische Route eine homogene Verteilung der Edukte bis in den molekularen Maßstab. Die Pulversynthese von undotierten und dotierten BST unterscheidet sich geringfügig, weshalb sie im Folgenden getrennt dargestellt ist.

Ein typischer Ansatz zur Herstellung eines Sols über die Sol-Gel Route, entsprechend einer theoretischen Ausbeute von 60 g undotiertem BST-Pulver, lässt sich wie folgt beschreiben: 720,82 g Eisessig (12 mol) liegen im Reaktor vor. 43,105 g Bariumacetat (0,169 mol) und 24,158 g Strontiumacetat (Monohydrat, 0,113 mol) werden zur Essigsäure zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur mit N_2 -Gasstrom (Durchfluss 20 l/h) über Nacht gerührt, sodass die Acetate in der Essigsäure gelöst werden. Danach wird 79,946 g Ti(IV)-Isopropanolat (0,281 mol) zu der Lösung zugetropft. Es folgt eine exotherme Reaktion und ein leicht viskoses, farbloses und klares Sol entsteht. Anschließend werden 1310 g Wasser (Millipore gefiltert) nach einigen Minuten unter starkem Rühren zugegeben, bevor das verdünnte Sol mit einem Membranfilter (membraPure, Porenweite 1 μ m) filtriert wird. Der pH-Wert des verdünnten Sols beträgt 3.

Zur Herstellung dotierter Ansätze werden die Akzeptor-Dotierungen entweder in Form von Nitraten oder als Acetate zugegeben. Die wasserlöslichen Nitrate oder

Tabelle 3.1: Verwendete Edukte

Edukt	Qualität	Lieferant
Ba(CH ₃ COO) ₂	p.a.	Merck
Sr(CH ₃ COO) ₂ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Reagent Grade	Alfa Aesar
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	99.999% trace metals basis	Sigma Aldrich
Essigsäure (Eisessig)	p.a. 100%	Merck
Wasser*	Leitfähigkeit 18,2 MΩ·cm	
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Puratonic 99,999% metal basis	Alfa Aesar
Co(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O	Co 24%	Alfa Aesar
Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O	p.a.	Alfa Aesar
Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	p.a.	Merck
CF ₃ COOH	p.a.	Merck

* vollentsalztes Wasser, gereinigt über Millipore Reinstwasserfilter

Acetate werden zunächst im Wasser gelöst, bevor sie nach der Zugabe der Ti(IV)-Isopropanolate zum Sol zugegeben werden. Fluor wurde als Donator-Dotierung ausgewählt, die durch Trifluoressigsäure (TFA) eingebracht wird. Die TFA wird am Anfang auf die Acetate zugetropft, bevor die Acetate in der Essigsäure gelöst werden.

Der oben beschriebene Ablauf ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. In Tabelle 3.2 sind die nominellen Zusammensetzungen aller Ansätze aufgelistet. Die Konzentration der Dotierungselemente wurde in dieser Arbeit nicht variiert.

Nach der Filtration mit dem Membranfilter wird das verdünnte, wässrige Sol sofort sprühgetrocknet. Dazu kam ein Gleichstromsprühtrockner mit Zerstäuberrad (MM-HT-ex Dryer, GEA Niro) zum Einsatz. Die Prozessparameter des Sprühtrocknens sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Ein Zyklon ist an dem Sprühtrockner nachgeschaltet, um den Feinanteil des sprühgetrockneten Sols vom Gasstrom zu trennen. Der Grobanteil, der unter dem Sprühturm gesammelt wird, samt dem Feinanteil werden mittels eines Siebs mit 250 µm Maschenweite gesiebt. Der Durchsatz des getrockneten Sols wurde weiter verarbeitet. Das getrocknete Sol, ein metallorganischer Precursor wird in einem gut verschließbaren Rohrofen in einem Al₂O₃-Tiegel unter getrockneter Luft (Aufbau des Ofens siehe 3.1.4) für eine Stunde kalziniert. Die Kalzinationstemperatur für undotierte Ansätze beträgt 900 °C oder 1150 °C. Beim Kalzinieren der dotierten Ansätze wird die Kalzinationstemperatur bei 900°C konstant gehalten. Aufheiz- und Abkühlrate werden auf 5 K/min am Regler eingestellt. Die tatsächliche Abkühlrate betrug zu Beginn des Abkühlvorgangs üblicherweise 3 K/min und wurde mit abnehmender Temperatur gerin-

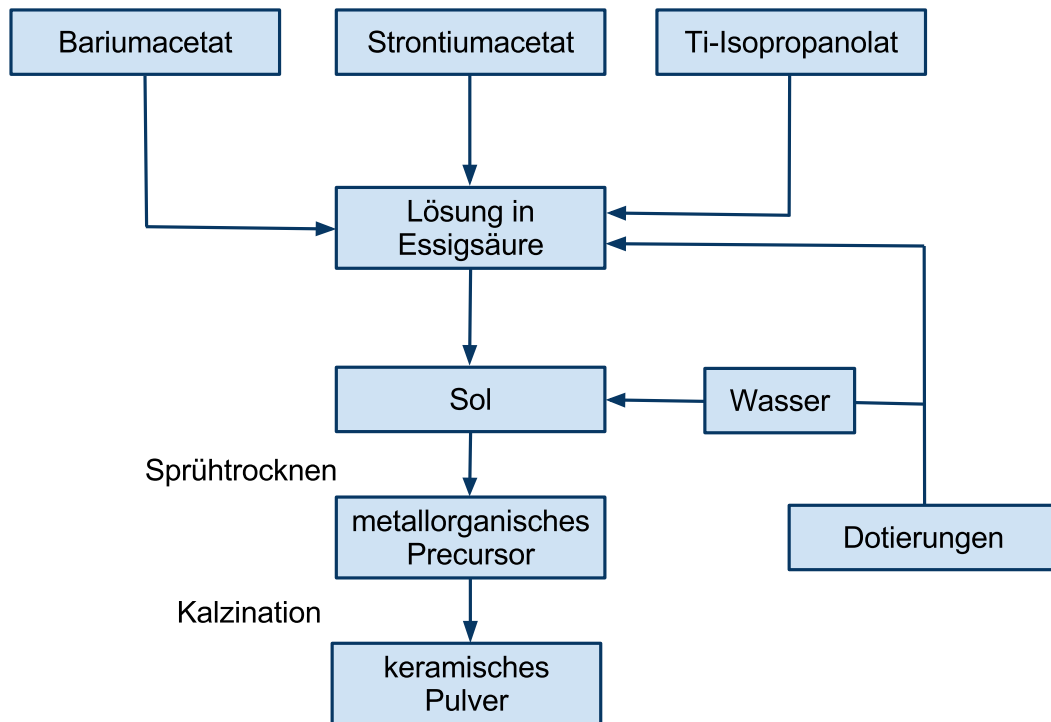


Bild 3.1: Schematische Darstellung der Pulversynthese

Tabelle 3.2: Nominelle Stöchiometrie der synthetisierten BST Pulver

Probenname	nominelle Zusammensetzung in mol							
	Ba	Sr	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	F
undotiert ¹	0,60	0,40	1,00	-	-	-	-	-
Fe-F dotiert	0,60	0,40	0,99	0,01	-	-	-	0,09
Co-F dotiert ¹	0,60	0,40	0,99	-	0,01	-	-	0,09
Ni-F dotiert	0,60	0,40	0,99	-	-	0,01	-	0,09
Cu-F dotiert ²	0,60	0,40	0,99	-	-	-	0,01	0,09

¹ Ansatz wurde dreimal hergestellt.

² Ansatz wurde dreimal hergestellt.

Tabelle 3.3: Prozessparameter des Sprühtrocknens

Eintrittstemperatur	250 °C
Austrittstemperatur	120 °C
Gasdurchfluß	52 m ³ /h
Umdrehung des Zerstäuberrades	16000 U/Min.

Tabelle 3.4: Thermische und dielektrische Eigenschaften der alkalifreien Aluminoborosilikatgläser von der Firma SCHOTT

Bezeichnung	Permittivität bei 1 MHz	Verlustfaktor bei 1 MHz	Erweichungstemperatur / °C	ρ_{Glas} / g/cm ³
AF 32	5,1 ¹	$28 \cdot 10^{-4}$ ¹	715 ¹	2,57 ²
AF 45	6,2 ¹	$9 \cdot 10^{-4}$ ¹	662 ¹	2,81 ²

¹ Herstellerangabe nach [86, 87]

² die Dichte wurde mit He-Pyknometrie bestimmt.

ger. Der Temperaturverlauf für Kalzinationstemperaturen von 900 °C und 1150 °C ist in Abbildung B.1 jeweils exemplarisch dargestellt.

Für einige Zusammensetzungen wurde die Synthese mehrmals durchgeführt. In Tabelle B.1 sind die Prozessdaten aller kalzinierten Pulver aufgeführt. Nach der Kalzination wurden einige Pulver gleicher Zusammensetzung vor dem Mahlen vereinigt (siehe Tabelle 3.7).

3.1.2 Herstellung von BST-Glaskomposite

Glasaufbereitung

Bei den verwendeten Gläsern handelt es sich um alkalifreie Aluminoborosilikatgläser der Firma SCHOTT mit den Bezeichnungen AF 32 und AF 45, die für optische und elektrische Sensoren, LCD-Substrate, MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) verwendet werden [86, 87]. Die wichtigsten Eigenschaften der Gläser sind in Tabelle 3.4 aufgelistet, wobei die Dichten der Glaspulver mit der He-Pyknometrie nach dem Mahlen bestimmt wurden. Vor der Kompositherstellung wurden die als Glasscherben zur Verfügung stehenden Gläser zerkleinert. Dabei wurden diese Scherben zuerst mit der Planetenkugelmühle gemahlen und mit einem Sieb mit der Maschenweite von 125 µm gesiebt. Zur weiteren Verkleinerung kam eine Rührwerkkugelmühle (LabStar LS1, Netzsch) zum Einsatz. Die Mahlkörper bestanden dabei aus Zirkoniumdioxid und hatten einen Durchmesser von 400 µm. Die Gläser wurden bei einer Drehzahl des Rührwerkes von 2500 U/min in Isopropanol jeweils 5,5 Stunden gemahlen. Anschließend wurden sie im Trocknungsschrank bei 100 °C über Nacht getrocknet.

Herstellung der Kompositepulver

Für diese Arbeit wurden unterschiedliche BST-Glaskomposite hergestellt, die sich in den eingesetzten BST- und Glaspulvern unterscheiden. Der Volumenanteil des Glaspul-

Tabelle 3.5: Dichte und Einwaage der hergestellten BST-Glaskomposite

Bezeichnung	Glassorte	eingesetztes BST-Pulver	$\rho_{Komposite}^1$ / g/cm ³	ρ_{BST}^2 / g/cm ³	/ Einwaage BST ³ / g
BST900-AF32	AF 32	BST900-S1	4,49	5,31	41,413
BST900-AF45	AF 45	BST900-S2	4,56	5,31	40,759
Cu-F-BST-AF32	AF 32	Cu-F dotierte BST-G1	4,67	5,57	41,743
Cu-F-BST-AF45	AF 45	Cu-F dotierte BST-G2	4,77	5,61	41,163

¹ die Berechnung erfolgt nach $\rho_{Komposite} = \rho_{BST} \cdot 0,7 + \rho_{Glas} \cdot 0,3$

² die Dichte wurde mit He-Pyknometrie bestimmt.

³ Einwaage für 50 g Pulvermischung.

vers betrug 30%. Die berechneten Einwaagen für die Herstellung der Pulvermischung sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Das BST-Pulver und gemahlene Glaspulver werden zusammen mit der gleichen Masse an Isopropanol und an Al₂O₃-Mahlkugeln (d=4 mm, Fritsch) in einen Mahlbecher aus Mg-stabilisiertem ZrO₂ gegeben. Anschließend wird in einer Planetenkugelmühle (Fritsch, Pulverisette 5) 24 h (*Drehzahl*: 204 min⁻¹) gemahlen. Die dabei entstehende Suspension wird mit einem Sieb von den Mahlkugeln getrennt, dann wird im Rotationsverdampfer bei einem Druck von 130 mbar und einer Temperatur von 60 °C das Isopropanol abdestilliert und anschließend über Nacht im Trockenschrank (T = 80 °C) gelagert. Nach der Trocknung wird das leicht agglomerierte Pulver in einem Achatmörser gemörser, bevor es zu Pellets oder Siebdruckpasten weiter verarbeitet wird. Die Herstellung der Pellets und Siebdruckpasten mit BST-Glaskompositen wird in Kapitel 3.1.3 bzw. Kapitel 3.1.4 vorgestellt.

3.1.3 Herstellung von Vollkeramiken

Axiales Pressen mit zylindrischer Matrize bei Raumtemperatur wurde als Formgebungsverfahren verwendet, um Dilatometer- und NF-Messungen an undotierten, dotierten BST sowie BST-Glaskompositen zu ermöglichen. Beim Axialpressen, das meistens für die Herstellung von kleinen, einfach geformten Bauteilen eingesetzt wird, befindet sich ein Ober- und Unterstempel in einer gehärteten Stahl- bzw. Hartmetallmatrize. Nach dem Füllen der Matrize mit dem Granulat des betreffenden Pulvers oder der entsprechenden Pulvermischung wird dieses durch das Gegeneinanderbewegen der beiden Pressstempel verdichtet. Das entsprechende Pulver wird mit einem Presswerkzeug (Firma Weber) und mit angepasstem Druck gepresst. Der verwendete Pressdruck und die Geometrie der Probe sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Die undotierten und dotierten

Tabelle 3.6: Verwendeter Pressdruck und der Durchmesser verwendeter Matrice

Probe	Pressdruck	Durchmesser der Matrice
undotierte und dotierte BST für NF-Messung	300 MPa	9,7 mm
undotierte und dotierte BST für Dilatometrie	300 MPa	5,9 mm
BST-Glaskomposite für NF-Messung	350 MPa	6,4 mm
BST-Glaskomposite für Dilatometrie	350 MPa	5,9 mm und 6,4 mm
BST-Glaskomposite für Sinterversuche	255 MPa	20 mm

Pellets für die NF-Messungen wurden bei 1250 °C für 1h gesintert, während die Sinter Temperatur der BST-Glaskompositproben im Bereich von 700-1000 °C variierte. Um die Elektroden besser kontaktieren zu können, wurden die Proben für die NF-Messung nach dem Sintern mit SiC-Suspension auf eine Dicke von 0,5 mm geläppt dann beidseitig mit Hilfe einer Schattenmaske mit Gold gesputtert.

Die Proben für die Dilatometrie-Messungen hatten jeweils eine Höhe von ca. 5 mm und wurden direkt im Dilatometer mit dem entsprechenden Temperaturprogramm gesintert (siehe Kapitel 3.2.1)

Da es beim Pressen der BST-Glaskompositpulver zum wiederholten Auseinanderbrechen der Presskörper kam, wurde für alle Kompositproben ein Gewichtsprozent Presshilfsmittel (KB 4023, Zschimmer & Schwarz) zugesetzt. Die Dichte der Grünkörper wird aus dem Gewicht und den Abmessungen, die jeweils mit einer Analysenwaage bzw. einer Mikrometerschraube gemessen wurden, bestimmt.

3.1.4 Herstellung von Dickschichten

Herstellung von keramischen Siebdruckpasten

Für die Herstellung der keramischen Siebdruckpasten wurden kalzinierte BST-Pulver gleicher chemischen Zusammensetzung aus einer oder mehreren Chargen zunächst gemischt und dann durch den Mahlprozess verfeinert. Für die Zerkleinerung des keramischen Pulvers wurde eine Planetenkugelmühle sowie eine Attritormühle verwendet. In der Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) wurden 50 g Pulver mit Aceton für 24h nass gemahlen. Das Massenverhältnis von Pulver:Kugel:Aceton betrug dabei 1:1:1. Die Mahlbecher und Mahlkugel (Fritsch), deren Durchmesser 5 mm beträgt, bestehen aus mit Mg-stabilisiertem ZrO₂. Zur Trennung des Acetons vom BST-Pulver wurde das gemahlene Pulver anschließend mit einem Rotationsverdämpfer bearbeitet. Eine andere Möglichkeit zur Zerkleinerung der Partikel ist die Verwendung einer Attritormühle

Tabelle 3.7: Der verwendete Mahlprozess für den BST-Pulver

Probenbezeichnung	eingesetztes Pulver	verwendete Mühle
BST900	BST900-Z1 + BST900-Z2	Attritormühle
BST1150	BST1150	Planetenkugelmühle
Fe-F dotiert	Fe-F dotiert-Z1 und -Z2	Planetenkugelmühle
Co-F dotiert	Co-F dotiert-Z1 und -Z2	Planetenkugelmühle
Co-F dotiert-AT	Co-F dotiert-F1	Attritormühle
Co-F dotiert-KM-1	Co-F dotiert-F2	Planetenkugelmühle
Co-F dotiert-KM-2	Co-F dotiert-F3	Planetenkugelmühle
Ni-F dotiert	Ni-F dotiert-Z1 und -Z2	Planetenkugelmühle
Cu-F dotiert	Cu-F dotiert-Z1 und -Z2	Planetenkugelmühle

Tabelle 3.8: Verwendete Zusatzstoffe und ihre Volumenanteile für Herstellung keramischer Siebdruckpaste

Funktion	Substanz	Hersteller	Volumenanteil / %
Dispergiermittel	Hypermer KD1	Uniquema ICI	0,95
Rheologieadditiv	Ethylcellulose	Fluka Chemie	5,00
Dispergiermedium	Terpineol	Fluka Chemie	77,05

(PE075, Netzsch). Dabei kommen ein Al_2O_3 -Mahlbecher und auf einem Edelstahlwelle montierten Rührer aus Mg-Stabilisiertem ZrO_2 sowie feine Mahlkugeln (Durchmesser ca. 1,5 mm) aus Mg- ZrO_2 zum Einsatz. Die Einwaage des BST-Pulvers für das Attritormahlen betrug ebenfalls 50 g. Die Mahlung erfolgte in Aceton unter Wasserkühlung für 6h. Das übrig gebliebene Aceton wurde nach dem Mahlen ebenfalls in Rotationsverdämpfer und anschließend im Trocknungsschrank entfernt. Die durchgeführten Mahlprozesse sind in Tabelle 3.7 aufgelistet.

Zur Entwicklung von für den Siebdruck geeigneten Pasten wird das gemahlene Pulver mit Dispergator, Rheologieadditiv und organischem Lösungsmittel in einem Disolverrührer für 2h bei einer Drehzahl von 2000 U/min gerührt. Die verwendeten Zusatzstoffe und ihre Volumenanteile für die Herstellung der keramischen Siebdruckpaste sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Die resultierenden pastösen Massen werden durch mehrmaliges Scheren auf einem Dreiwälzwerk mit Keramikwalzen aus Al_2O_3 (Exakt 50, Koenen) weiter homogenisiert.

Die Siebdruckpasten bestehen standardmäßig aus einem BST-Pulver und den entsprechenden Zusatzstoffen. Ausgenommen hiervon wurde eine Paste aus einer Mischung aus einem kugel- und einem attritorgemahlenen Pulver (*Mischungsverhältnis*: 70:30) hergestellt. Die mischgemahlenen Kompositpulver wurden für die Pastenherstellung

Tabelle 3.9: Einstellung der Siebdruckparameter für den Druck der keramischen Pasten

Druckparameter	Wert
Absprung	0,7 mm
Rakelvorschubgeschwindigkeit	30 mm/s
Rakeldruck	2 bar
Rakelhärte	60 Shore

Tabelle 3.10: Daten zur Siebfeinheiten

Gewebefeinheit (mesh/inch)	400	325	200
Drahtdurchmesser (μm)	25	30	40
Maschenweite (μm)	40	50	90

ohne zweites Mahlen direkt eingesetzt. Für die Ansätze wurden zwischen 20 g und 50 g Pulver verwendet. Tabelle B.2 zeigt eine Übersicht über die hergestellten Pasten.

Siebdruck

Der Siebdruckvorgang erfolgte an einer halbautomatischen Siebdruckmaschine (Typ M2, EKRA). Die Maschine ermöglicht die Einstellung des Absprungs (Abstand zwischen Substrat und Polymerschicht auf der unteren Seite des Siebs), der Rakelvorschubgeschwindigkeit und des Rakeldrucks. Während des Drucks wird das Substrat mittels Vakuum angesaugt und damit auf den Drucktisch fixiert. In Tabelle 3.9 sind die für den Siebdruckprozess verwendeten Prozessparameter aufgeführt.

Die verwendeten Siebe bestehen aus einem Aluminiumgussrahmen mit Edelstahlgewebe. Um die resultierende Schichtdicke zu variieren, wurden Siebe mit einer Gewebefeinheit (Meshzahl) von 400, 325 und 200 mesh/inch verwendet. Der Zusammenhang zwischen Gewebefeinheit, Drahtdurchmesser und Maschenweite der verwendeten Siebe ist in Tabelle 3.10 dargestellt. Für die Hochfrequenzmessungen wurde ein Quadrat mit 48x48 mm Fläche als Muster ausgewählt. Die siebgedruckte Struktur ist in Abbildung B.3 dargestellt. Nach dem Druckvorgang wurden die Schichten zur Nivellierung bei Raumtemperatur für ca. 20 s in einer gesättigten Acetonatmosphäre eingebracht und anschließend für mindestens 15 Minuten zur weiteren Nivellierung abgedeckt stehen lassen. Danach wurden die Schichten in einer geschlossenen Petrischale mindestens 8h in einem Umlufttrockenschrank (Firma Memmert) bei 60°C getrocknet. Um die Trockenrisse der Dickschichten zu verschließen wurden die Dickschichten im ungesinteren Zustand kalisostatisch bei 300 MPa verdichtet. Dazu kam eine KIP-Anlage (Paul-Otto Weber, KIP 300E) mit Öl gefüllten Presskammer zum Einsatz. Die getrockneten Dickschichten wurden mit einer Kapton-Folie als nichthaftende Trennschicht zwischen

die zu verdichtende Dickschicht und die Einschweißfolien aus Polyethylen gelegt. Das für den Siebdruck verwendete Substrat (Rubalit 710, Ceram Tec AG) besteht aus polykristallinem Al_2O_3 mit einer Fläche von 50,8x50,8 mm und einer Dicke von $650\text{ }\mu\text{m}\pm 50\text{ }\mu\text{m}$. Die Dichte beträgt 99,6% der theoretische Dichte nach Herstellerangabe.

Sintern der Dickschichten

Beim Sintern der Dickschichten kommt ein Rohrofen zum Einsatz. Der Rohrofen ist gut verschließbar und an einer Gasreinigungsanlage angeschlossen. Die Gasreinigungsanlage besteht aus einem Drucklufttrockner (Pneudri, domnick hunter), einem katalytischen Gasreiniger (CAP 180, Headline Filters) und zwei Filtersäulen, gefüllt mit Kieselgel (IAC 500), Molekularsieb (IAC 540) bzw. Calcium- /Natriumhydroxid (IAC 730). Die Druckluft wird zunächst mit dem Drucklufttrockner vorgetrocknet. Anschließend wird der Kohlenwasserstoff in der Druckluft mittels des katalytischen Gasreinigers entfernt. Das entstehende Wasser und CO_2 werden dann durch die Adsorption in den Filtersäulen absorbiert. Die komplette Gasreinigungsanlage sorgt hauptsächlich für eine wasserfreie Atmosphäre für die Kalzination der dotierten Precursoren und das Sintern der dotierten Dickschichten, um den Verlust an Fluor möglichst zu vermeiden bzw. zu vermindern.

Die Sintertemperatur und -zeit für konventionelles Sintern wurde im Bereich von $1150\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1250\text{ }^\circ\text{C}$ für 1h und 10h variiert. Die Aufheizrate betrug 5 K/min. Die Abkühlrate wurde ebenfalls auf 5 K/min eingestellt, war jedoch stets etwas geringer. Die Temperaturverläufe ähneln insgesamt denen der Kalzinierungen (vgl. Abbildung B.1).

Neben dem konventionellen Sintern wurden die Dickschichten mittels Mikrowellen gesintert. Der Sintervorgang wurde mit einer 30 GHz-Technologieanlage am Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik des Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Die Anlage besteht aus der Hauptkomponente Gyrotron, Übertragungsleitung und einem Applikator. Die angewendete Frequenz und maximale Leistung des Gyrotrons betragen 30 GHz und 10 kW. Beim Sintern wurde die Dickschicht mit Hilfe eines Probehalters in dem hexagonalen Applikator eingebracht, der für eine möglichst homogene Verteilung der elektromagnetischen Welle ausgelegt ist [61]. Der Probenhalter besteht aus zwei Al_2O_3 -Platten als untere und obere Decke, die für die Mikrowellen bei 30 GHz nahezu transparent sind, und einigen verlusthaften ZrO_2 -Plättchen als Suszeptoren, die die Dickschicht umgeben. Für Messung und Steuerung der Temperatur an der Probe wurden zwei S-Typ Thermoelemente eingesetzt. Auf der Rückseite des Substrats wurde ein Thermoelement in der Mitte der Probe (wird als T1 bezeichnet) eingelegt. Das Andere befand sich an der Ecke der Probenrückseite (wird als T2 benannt). Die Regelung der eingekoppelten Mikrowellenleistung erfolgte durch einen Rechner mit der über T1 gemessenen Temperatur. Ein schematische Darstellung des Probehalters befindet sich in Abbildung B.4.

Die Sintertemperatur beim Mikrowellensintern beschränkt sich auf 1150 °C und 1200 °C. Gegenüber 1h und 10h Sinterzeit beim konventionellen Sintern wurden die Schichten alternativ für 20 Minuten gesintert. Die Aufheizrate beim Mikrowellensintern betrug 30 K/min. Die Abkühlrate wurde analog zum konventionellen Sintern auf 5 K/min bis zu 300 °C geregelt. Die Temperaturverläufe während des Sintervorgangs sind für alle Sintertemperaturen und Sinterzeiten in Abbildung B.2 dargestellt.

Strukturierung der Messbauteile auf BST-Dickschichten

Zur Charakterisierung der gesinterten Dickschichten bis zu einer Frequenz von 40 GHz wurden Koplanarleitungen (*engl. Coplanar Waveguide, CPW*) als geeignete Messstruktur ausgewählt. Der Messprinzip wird in Kapitel 3.2.2 detailliert vorgestellt. Die planare Struktur bietet einen großen Vorteil bei der Prozessierung, da die Strukturierung der Messstrukturen auf den BST-Dickschichten nur einen einzelnen lithographischen Schritt erfordert. Die Prozesskette wird in Bild 3.2 anschaulich dargestellt.

Anfänglich wurde eine Chromschicht und eine Goldschicht als Startmetallisierung auf der gesamten Oberfläche des Substrats in einer Vakuumkammer (Firma Balzers) thermisch aufgedampft, wobei die Chromschicht als Haftvermittler zwischen der BST-Dickschicht und der Goldschicht dient. Die Dicke der Chromschicht und der Goldschicht wurde mit Hilfe eines in der thermischen Aufdampfanlage eingebauten Quarzoszillators kontrolliert und betrug 20 nm bzw. 50 nm. Darauf wurde ein 2,8 µm dicker Positiv-Photolack (AZ4533, Microchemicals GmbH) mittels Spincoating aufgebracht und dann bei 100 °C für ca. 3 min getrocknet. Nach der UV-Belichtung über eine negative Maske wurde der belichtete Fotolack in einem Entwicklerbad entfernt. Wie in Bild 3.2 angedeutet, liegen die Photolackwände in einer leicht nach Außen geneigten Form vor, die bei Verwendung eines dicken Photolackes und großflächigen Proben mit rauher Oberfläche aufgrund einer leichten Überbelichtung und Überentwicklung des Photolackes nicht vermieden werden [88]. Auf der freigelegten Startmetallisierung wurde eine dicke, gut leitfähige Gold-Elektrode galvanisch in einem Goldsalzbad (Puramet 402) aufgebracht. Anschließend wurde der Photolack sowie die Startmetallisierung aus Cr- und Au-Schicht mit Aceton bzw. mit entsprechenden Ätzlösungen entfernt. Die verwendeten Ätzlösungen sind in Tabelle B.5 aufgelistet. Abschließend wurde die Probe gründlich mit deionisiertem Wasser gespült.

3.2 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierungsmethoden lassen sich in chemisch-physikalische und dielektrische Charakterisierungen unterteilen. Bei den chemisch-physikalischen Charakterisierungen handelt es sich um die Standardanalytik und -messgeräte, mit denen die entspre-

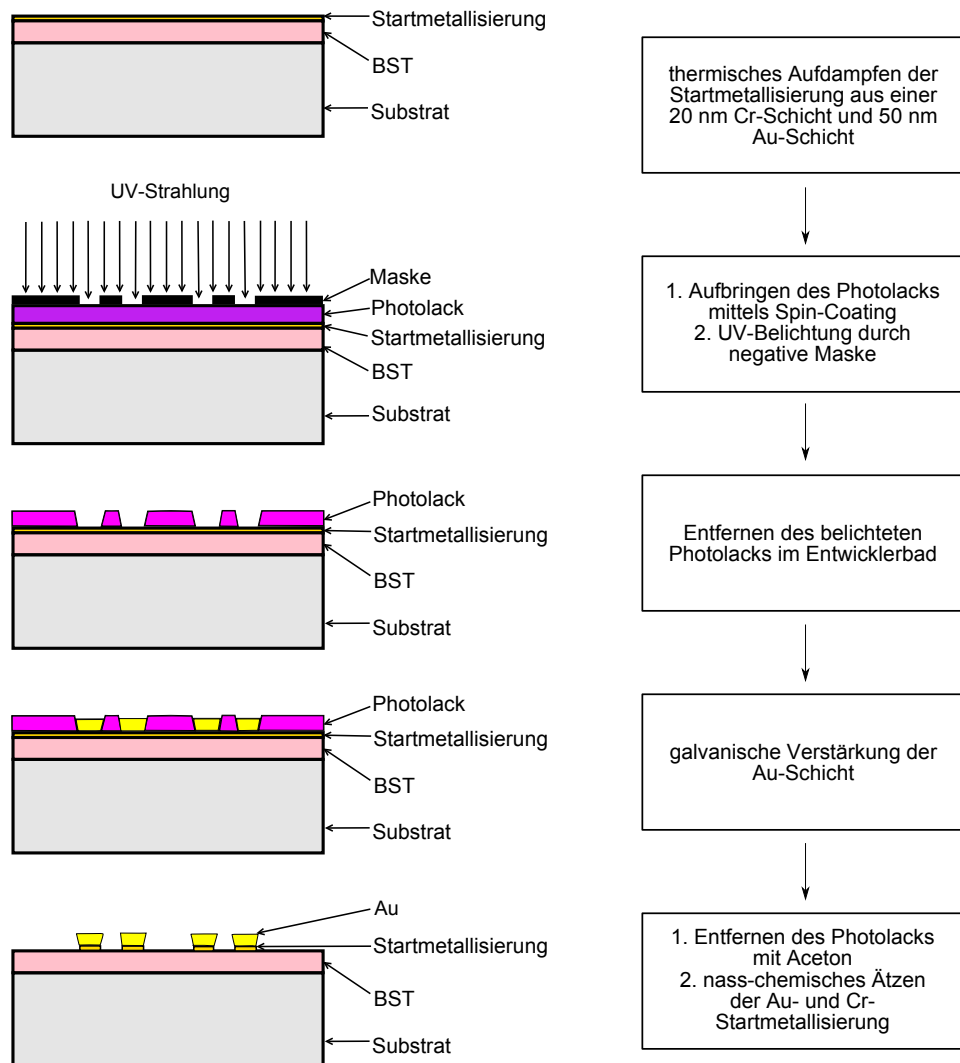


Bild 3.2: Prozessablauf für die Strukturierung auf einer BST-Dickschicht

Tabelle 3.11: Angewendete Charakterisierungsmethode, der Hersteller von entsprechenden Messgeräten und der Typ der Messgeräten

Charakterisierungsmethode	Hersteller	Typ
TG	Netzsch	STA 449C Jupiter
FT-IR-Spektroskopie	Bruker	IFS 28
Laserbeugung	Horiba	LA-950V2
Rasterelektronenmikroskopie & EDX	Zeiss	Supra 55
He-Pyknometrie	Porotec	Pycnomatic ATC
Einpunkt BET-Analyse	Micromeritics	FlowSorb II 2300 DeSorb 2300A
Dilatometrie	Netzsch	402 C
Röntgendiffraktometrie	Siemens	D 5000

chenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Precursoren, der Pulver, der Pellets und der Dickschichten untersucht wurden. Im Gegensatz dazu muss die dielektrische Charakterisierung an die BST-Proben angepasst werden. Dabei wurden zwei unterschiedliche Messeinrichtungen verwendet, mit denen die Proben im unterschiedlichen Frequenzbereich charakterisiert werden können. Im Frequenzbereich von 10 Hz bis 1 MHz wurde die steuerspannungs- und temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften der Probe am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik des Karlsruher Institut für Technologie gemessen. Dabei wurde die Impedanz der Proben in Form vom Plattenkondensator aufgenommen. Im Hochfrequenzbereich von 100 MHz bis 40 GHz wurden die auf den Dickschichten strukturierten Koplanarleitungen mittels eines Netzwerkanalysators charakterisiert. In diesem Fall müssen die Materialeigenschaften der Dickschichten anhand angepasster analytischer Modelle oder durch spezielle elektromagnetische Simulationen von ursprünglich gemessenen Streuparametern der Leitungen extrahiert werden. Dabei wurden die Messplätze und -methoden von dem Fachgebiet Mikrowellentechnik der Technischen Universität Darmstadt ausgearbeitet und aufgebaut.

3.2.1 Chemisch-physikalische Charakterisierung

Die in dieser Arbeit verwendeten chemische-physikalischen Messmethoden und -geräte sind in Tabelle 3.11 in Kürze zusammengefasst. Zusätzlich wurde die chemische Zusammensetzung der BST-Pulver mittels RFA¹ und F-Analyse² ermittelt.

¹Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Adelhelm, am Institut für Angewandte Materialien, Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), KIT, durchgeführt

²Die Messungen wurden im Zentrallabor der Firma H.C. Starck durchgeführt

Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie(TG) wird die Gewichtsänderung der Probe während des vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Thermogravimetrische Untersuchungen sind nur möglich, wenn die Probe Materie mit der Umgebung austauschen kann. Beispielsweise kann die Probe beim Verdampfen oder bei einer Zersetzungsreaktion ein flüchtiges Gas an die Umgebung abgeben oder kann die Masse der Probe durch eine Oxidation zunehmen [89]. Demgegenüber können die Phasenumwandlungen, die mit keiner Gewichtsänderung verbunden sind, nicht durch diese Methode charakterisiert werden.

In dieser Arbeit wurde das Zersetzungsverhalten der Precursoren mit der Thermogravimetrie charakterisiert. Dabei wurden ca. 80 mg Precursor in einem Al_2O_3 -Tiegel abgewogen. Als Referenzmaterialien wurde bei 1450 °C geglühtes Kaolin verwendet. Die Probe und Referenzprobe wurden mit einer Aufheizrate von 5 K/min unter synthetischer Luft mit Durchfluss von 50 ml/min bis auf 1200 °C aufheizt und dann für eine Stunde gehalten.

FT-IR-Spektroskopie

Molekülschwingungen oder -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich der elektromagnetischen Wellen angeregt. Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen charakteristische Schwingungen oder Rotationen, deren Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrum entsprechen. Durch ihre Absorptionsbanden als „Fingerprint“ können diese funktionellen Gruppen leicht und schnell identifiziert werden.

Die kalzinierten BST-Pulver wurden durch Mischmahlen mit KBr und anschließend dem Verpressen unter Vakuum als Presslinge in Transmission im Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR-Spektrometer) gemessen. Bei der FT-IR-Spektrometrie wird ein Interferogramm aufgenommen, das keine Funktion der Frequenz, sondern der Zeit ist. Durch eine mathematische Operation, die sogenannte Fourier-Transformation, wird das Interferogramm in ein Spektrum (also in eine Frequenzdomäne) rückübersetzt [90][91]. Aufgrund der unterschiedlichen Dicke des KBr-Presslings wird die Transmission bei allen Proben auf den maximalen Wert normiert und mit einem Offset in dem Diagramm dargestellt.

Laserbeugung

Die Messprinzip der Laserbeugung ist die Partikelgröße bedingte Lichtstreuung. Im Allgemeinen streut das Licht im engen Winkelbereich bei groben Partikeln bzw. im

breiten Winkelbereich bei feinen Partikeln. Ein Kollektiv von Partikeln mit verschiedener Größe erzeugt ein Muster von gestreutem Licht mit entsprechenden Intensitäten und Streuwinkel, die durch ein mathematisches Modell in eine Partikelgrößenverteilung transformiert werden kann.

Ein Laser mit einer Wellenlänge von 650 nm und ein LED-Licht mit einer Wellenlänge von 405 nm werden als Lichtquellen in dem Messgerät verwendet, was eine Erweiterung des Messbereichs auf etwa 30 nm ermöglicht. Ein Array mit hoch empfindlichen Photodioden dient als Detektoren.

Zur Transformation des detektierten Beugungsdiagramms in eine Partikelgrößenverteilung gehen folgende Annahmen ein:

- Das Partikel, das Licht streut, ist ideal sphärisch.
- Es existiert keine Wechselwirkung zwischen dem von den verschiedenen Partikeln gestreuten Licht.
- Das detektierte Beugungsdiagramm ist die Summe des von allen einzelnen Partikeln gestreuten Lichts.

Zur Auswertung des Beugungsdiagramms wird die Mie-Theorie verwendet. Die Mie-Theorie eignet sich für die Auswertung der Partikel, deren Größe vergleichbar mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts ist. Dabei spielt der Brechungsindex eine wichtige Rolle. Da der Brechungsindex für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ nicht in der Literatur zu finden ist, wird in dieser Arbeit der komplexe Brechungsindex von BST einen Wert von $2,8 - 0,1i$ angenommen, der den Wert von BaTiO_3 nach der Herstellerangabe entspricht.

Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl mit elektronischen Linsen auf die zu untersuchende Probeoberfläche fokussiert und abgerastert. Treffen die Elektronen auf die an der Oberfläche befindlichen Atome, so werden die Sekundärelektronen herausgeschlagen. Die Elektronen werden mit einem Detektor erfasst und dann zur Bildsignal umgewandelt. In dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FE-REM) der Firma Zeiss untersucht. Dabei dient ein Schottky-Feldemitter als Elektronenquelle, der aus mit Zirkonoxid beschichtetem Wolfram besteht. Dies ergibt einen sehr kleinen virtuellen Quellpunkt, der für die hohe Auflösung von 1,5 nm bei 20 kV vorausgesetzt wird. Für die Auswertung der Korngröße der Dickschichten wurde der InLens-Detektor, der im Strahlengang sitzt, verwendet. Damit nimmt der Detektor von oben mehr Informationen der Oberfläche und schärfere Kanten der Körner auf.

Die Oberflächenaufnahme der Dickschicht wird für die Korngrößenanalyse verwendet, während die Aufnahme der Bruchfläche oder des Querschliffs eine Aussage über

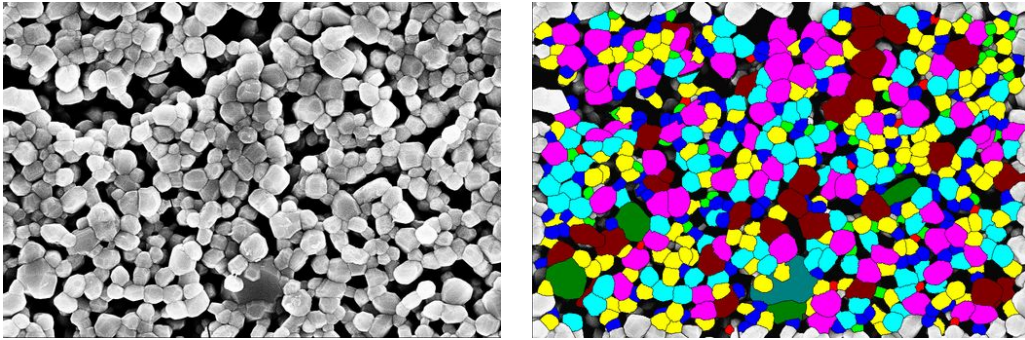
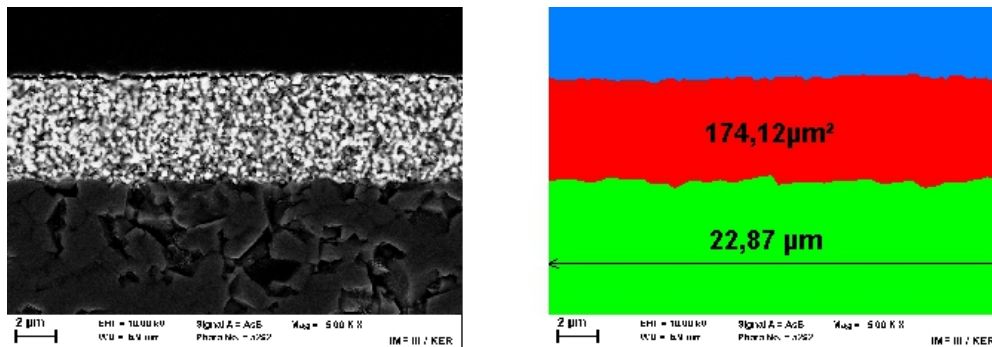


Bild 3.3: Darstellung der Bildbearbeitung. *links:* Originale REM-Aufnahme, *rechts:* REM-Aufnahme mit detektierten Körnern. Die Körner werden nach der maximalen Durchmesser in verschiedenen Farben klassifiziert



$$d_{\text{Schicht}} = \frac{A_{\text{Schicht}}}{l_{\text{Schicht}}} = \frac{174,12 \mu\text{m}^2}{22,87 \mu\text{m}} = 7,61 \mu\text{m}$$

Bild 3.4: Schematische Darstellung der Schichtdickebestimmung mit der Bildanalyse

die Fremdphasenbildung und Schichtdicke gibt. Bei der Korngrößenanalyse werden REM-Aufnahmen mit einer geeigneten Vergrößerung mit dem Bildbearbeitungsprogramm *analySIS pro* (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH) ausgewertet.

Die quantitative Bildanalyse für die Korngrößenbestimmung läuft wie folgt ab:

- Das ursprüngliche 8-Bit-RGB-Bild des REM wird zunächst in ein Grauwertbild konvertiert.
- Anschließend wird ein Rahmen in das Bild eingesetzt und damit der untere Balken mit Bildinformation ausgeschnitten.
- Ein spezieller Trennfilter, der in dem *analySIS* unter dem Namen „Trenner“ zur Verfügung steht, wird auf das Bild angewendet, damit die Körner von dem Hintergrund und von einander getrennt werden können. Dabei ist eine manuelle Nachbearbeitung erforderlich.

- Nach dem Einsatz des Trennfilters können die Körner von der in dem Programm eingebauten Funktion „Detektieren“ detektiert werden. Die den Bildrand schneidenden Körner werden ignoriert. Schließlich wird der maximale Durchmesser jedes detektierten einzelnen Korns bestimmt. Die detektierten Körner sind in Abbildung 3.3 exemplarisch dargestellt. Zur Veranschaulichung wurde eine Einteilung der Durchmesser in zehn Größenklassen vorgenommen und die Körner entsprechend ihres Maximaldurchmessers eingefärbt.

Für jede Probe werden 800 bis 1200 Körner gemessen, damit die Partikelgrößenverteilungen statistisch ausgewertet werden können. Zur weiteren Aussage über die Korngröße in gesinterten Dickschichten wird die lineare Dichteverteilungskurve mit einer Dichtefunktion der Log-Normalverteilung mit Hilfe des Programms GNUPlot angefitet.

Die Dicke der Dickschichten wurde ebenfalls mit Hilfe der Bildanalyse der REM-Aufnahmen der Bruchkanten oder der Querschliffe bestimmt. Der Ablauf ist wie folgt:

- Die BST-Schicht in einer REM-Aufnahme mit 5.000-facher Vergrößerung wird im Bildbearbeitungsprogramm Gimp mit dem Werkzeug „freie Auswahl“ von Hintergrund und Substrat getrennt. Zur besseren Erkennung werden die Flächen der BST-Schicht, des Hintergrunds und des Substrats mit dem Werkzeug „Füllen“ unterschiedlich gefärbt.
- Im Bildbearbeitungsprogramm analySIS pro wird die Fläche der BST-Schicht detektiert und berechnet. Die mittlere Dicke der Schicht wird durch Dividieren der Fläche durch die konstanten Länge der Schicht auf der REM-Aufnahme bestimmt.
- Die Dicke einer BST-Schicht wurde in drei bis fünf REM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen einer Bruchkante gemessen und gemittelt.

Abbildung 3.4 stellt diese Methode schematisch dar. Die gemessenen Schichtdicken sind in Tabellen B.4 aufgelistet.

Energie-dispersive Röntgenanalyse

Mit Hilfe der charakteristischen Röntgenstrahlung wird im EDX-Verfahren (Energie-dispersive Röntgenanalyse, engl. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) mittels Halbleiterdetektoren eine Bestimmung der chemischen Oberflächenzusammensetzung ortsabhängig möglich. Ein EDAX Apollo 40 SDD dient als den EDX-Detektor, der sich durch hohe Zählraten und Auflösung auszeichnet. Dazu wurde der Elektronenstrahl mit einer Spannung von 15 kV beschleunigt und entlang einer gewählten Linie über den Querschliff einer eingebetteten Proben geführt. Die Oberfläche war zuvor mit Platin besputtert.

He-Pyknometrie

Bei der Gaspyknometrie wird das Volumen einer gewogenen Probe durch Druckmessung bzw. Druckvergleich bestimmt, zugrunde liegt die isotherme Zustandsänderung des idealen Gases. Es wird die Änderung des Heliumdruckes im bekannten Messzellenvolumen vor und nach Einbringung der Probe gemessen und somit das Volumen des Feststoffgerüsts bestimmt. Die Reindichte ergibt sich aus der Division von Probenmasse und -volumen.

Das Pycnomatic ATC verfügt über eine integrierte Thermostatisierung durch Peltier-Elemente, so dass die Messung bei konstanter Temperatur erfolgt. Zur Probepräparation wurde 15 g bis 20 g Pulver eingewogen. Die Probe wird vor der Messung im Trocknungsschrank bei 120 °C für 24h getrocknet. Die Messung läuft bei 20 °C in drei Zyklen. Das Messergebnis ergibt sich aus den Mittelwert aller Messungen.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von Pulvern wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller im Ein-Punkt-Verfahren bestimmt. Die Probe wird kontinuierlich von einem Gasgemisch, das aus Inertgas (He) und Adsorptiv (N_2) besteht, überströmt. Wird das Probengefäß in einem Flüssig-Stickstoff-Bad getaucht, so wird das Adsorptiv (N_2) an der Oberfläche der Probe adsorbiert. Die dadurch resultierende Änderung der Gaszusammensetzung wird von zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst, von denen ein vor und ein nach der Probe den Gasfluß registriert. Die Spannungsdifferenz zwischen beiden Detektoren wird analog integriert. Der erhaltene Wert ist direkt proportional zum adsorbierten N_2 -Volumen und damit zur Oberfläche [92]. Zur Probepräparation wurde ca. 1g Pulver eingewogen und bei 150 °C unter N_2 -Strom für 24 h ausgeheizt. Der Messfehler der Methode beträgt 2% bei großen Oberflächen.

Dilatometrie

Unter Dilatometrie versteht man die Untersuchung der thermischen Längenänderung eines Festkörpers [89]. Mit Dilatometrie wird das Sinterverhalten von keramischen Presskörpern bestimmt. In dieser Arbeit wird das Sinterverhalten des Presslings von BST-Pulvern und BST-Glaskompositen mit Dilatometrie untersucht. Das zu untersuchende Pulver wurde zunächst bei 300 MPa in einer Matrice mit Durchmesser von 5,9 mm axial gepresst. Die Länge des Presslings betrug ca. 5 mm. Das Ofenprogramm wurde an die einzelnen Probe angepasst, damit der Sintervorgang über den kompletten Temperaturbereich erfasst werden kann.

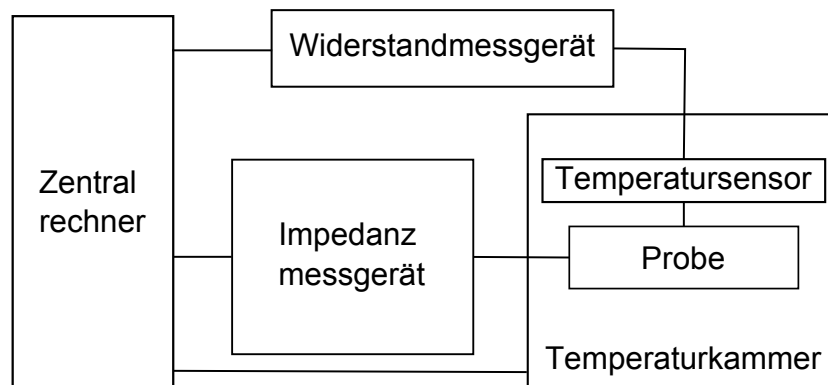


Bild 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus von Niederfrequenzmessung

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-Ray Diffraction*) dient zur Identifizierung unbekannter Substanzen (qualitative Phasenanalyse), zur Bestimmung der Phasenanteile bei Gemischen (quantitative Phasenanalyse) sowie zur Bestimmung der Struktur der Festkörper (mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung). Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den Elektronen in einem Kristall führt zu Beugungserscheinungen, also zu Ablenkung der Strahlungsrichtung. Der Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d_{hkl} , dem Beugungswinkel θ_{hkl} und der Wellenlänge λ wird durch die BRAGGsche-Gleichung wie folgt beschrieben [93]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

In dieser Arbeit wurden die undotierten und dotierten BST-Pulver, die Pulvermischung von Glas und BST sowie alle gesinterten Dickschichten mit einem Bragg-Brentano System im 2θ -Bereich von 20° - 80° gemessen. Als Röntgenquelle dient eine Kupfer-Anode (Cu- K_α entspricht $\lambda_{\alpha 1}=0,154056$ nm und $\lambda_{\alpha 2}=0,154439$ nm). Die K_β -Strahlung wird durch einen Graphit-Sekundärmonochromator herausgefiltert. Mit den resultierenden Beugungsdiagrammen wurden eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Diese Beugungsspektren wurden mit Hilfe der *Powder Diffraction Files* (PDF) herausgegeben von der *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) identifiziert.

3.2.2 Dielektrische Charakterisierung

Niederfrequenz-Messungen

Die dielektrische Messung im Frequenzbereich von 10 Hz bis 100 kHz wurde am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik des Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Der Messplatz ist wie in Abbildung 3.5 aufgebaut. Die komplette Messeinrichtung besteht aus einem Messkopf, einer temperierbaren Probekammer (Delta 9023,

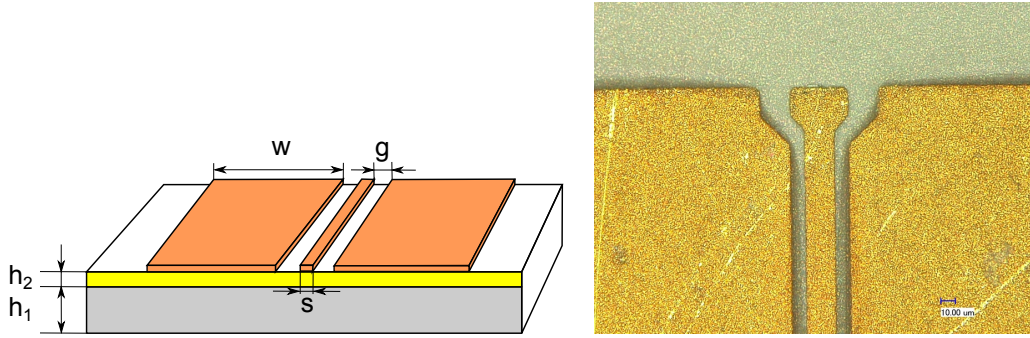


Bild 3.6: Schematische Darstellung der CPW-Struktur. *links:* Schema einer CPW-Leitung, *rechts:* Lichtmikroskopaufnahme einer CPW-Leitung. Abbildung nach [94]

Precision Dynamics Inc.), einem Impedanzmessgerät (HP 4074A Multifrequency LCR-Meter, Hewlett Packard), einem Widerstandmessgerät zur Bestimmung des Widerstandes des nahe der Probe gebrachten Temperaturfühlers. Alle Messgeräte werden mit einem Zentralrechner angeschlossen und durch diesen gesteuert.

Die relative Permittivität ϵ_r und der Verlustfaktor $\tan \delta$ der Probe wird nach Gleichung 3.2 bzw. 3.3 bestimmt. Dabei ist d die Probedicke, A die Probeoberfläche, f die Frequenz und Z die Impedanz.

$$\epsilon_r = -\frac{d}{2 \cdot \pi \cdot A \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \Im\{Z\}} \quad (3.2)$$

$$\tan \delta = \frac{|\Im\{Z\}|}{|\Re\{Z\}|} \quad (3.3)$$

Die Permittivität und der Verlustfaktor wurden im Temperaturbereich von ca. -60°C bis 180°C im ungesteuerten Zustand ermittelt.

Hochfrequenz-Messungen

Zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften der BST-Dickschichten wurden im Rahmen dieser Arbeit Koplanarleitungen verwendet, die eine breitbandige Charakterisierung der untersuchten Proben von ca. 100 MHz bis zu 40 GHz ermöglichen.

Der Prozessablauf der Strukturierung der Koplanarleitungen ist in Kapitel 3.1.4 ausführlich beschrieben. Abbildung 3.6 stellt eine solche Struktur dar. Die Geometrieparameter einer auf BST-Dickschichten aufgebauten CPW-Struktur beinhalten Außenleiterbreite w , Innenleiterbreite s , Schlitzweite g , Dicke der BST-Schicht h_1 und Dicke des Substrats h_2 . Um den Einfluss der Leitungsgeometrie bei der Messung und bei der Extraktion von Materialeigenschaften zu berücksichtigen, auch in Hinblick auf die

Tabelle 3.12: Die Parameter für Extraktion der dielektrischen Eigenschaften der Dickschichten

Außenleiterbreite $w = 300 \mu\text{m}$
Innenleiterbreite $s = 20 \mu\text{m}$
Schlitzweite $g = 10...20 \mu\text{m}$
Leitungslänge $L = 3020 \mu\text{m}$
Höhe des Substrats $h_2 = 650 \mu\text{m}$
elek. Leitfähigkeit des Metalls $\sigma_{Au} = 3,15 \cdot 10^7 \text{ S/m}$
Permittivität des Substrats $\epsilon_{r,1} = 10$
Verlustfaktor des Substrats $\tan \delta_1 = 0,00014$

Reproduzierbarkeit der Messung, wurden 12 CPW-Leitungen mit drei verschiedenen Schlitzweiten g von $10 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ auf einer zu vermessenen Schicht strukturiert. Die Innenleiterbreite s bleibt dabei mit $s=30 \mu\text{m}$ konstant.

Das Messverfahren lässt sich in zwei Teilschritte gliedern: die Aufnahme der elektrischen Messwerte der Koplanarleitungen und die Extraktion der Permittivität und des dielektrischen Verlusts der Dickschichten aus den aufgenommenen Messwerten.

Vektorielle Streuparameter der Koplanarleitungen wurden im Frequenzbereich 100 MHz bis 40 GHz mit dem Netzwerkanalysator (Anritsu 37397C) gemessen. Dabei kamen koplanare Messspitzen mit $150 \mu\text{m}$ Kontaktabstand und die zugehörige Kalibration auf Wafer-Ebene zum Einsatz. Die Anlegung der für Steuerbarkeitmessungen benötigten elektrischen Steuerfelder erfolgte durch den *Bias-Tee* (SHF BT 65B/HV100) und die Spannungsquelle (Keithley 2612).

Ein Koplanarleitung besitzt zwei Tore zum Ein- und Auskoppeln der elektromagnetischen Wellen. Die komplexe Amplitude eines Zweitores kann durch die Streumatrix verknüpft werden. Aus den Netzwerkgleichungen lässt sich für die Streuvariablen ein Gleichungssystem aufstellen:

$$\begin{aligned} b_1 &= s_{11}a_1 + s_{12}a_2 \\ b_2 &= s_{21}a_1 + s_{22}a_2 \end{aligned}$$

a und b werden Streuvariablen genannt. Die Koeffizienten s_{ij} werden als Streuparameter bezeichnet und sind im Allgemeinen komplexe Größen. Aus den gemessenen Streuparametern wird die unbekannte Permittivität und der dielektrische Verlust einer auf einen Al_2O_3 -Substrat gesinterten BST-Dickschicht bestimmt. Die Extraktion der Materialeigenschaften erfolgt durch iterative numerische Berechnung der Leitungsparameter des Koplanarleitungsmodells und den Vergleich mit aus den Messwerten extrahierten Leitungsparametern. Der Ablauf ist in Bild 3.7 schematisch dargestellt.

Die für die in Extraktion verwendeten Parameter w , s , g , L , h_2 (vgl. Abbildung 3.6), $\epsilon_{r,1}$ und $\tan \delta_1$ sind in Tabelle 3.12 aufgeführt und für alle Schichten konstant angenommen.

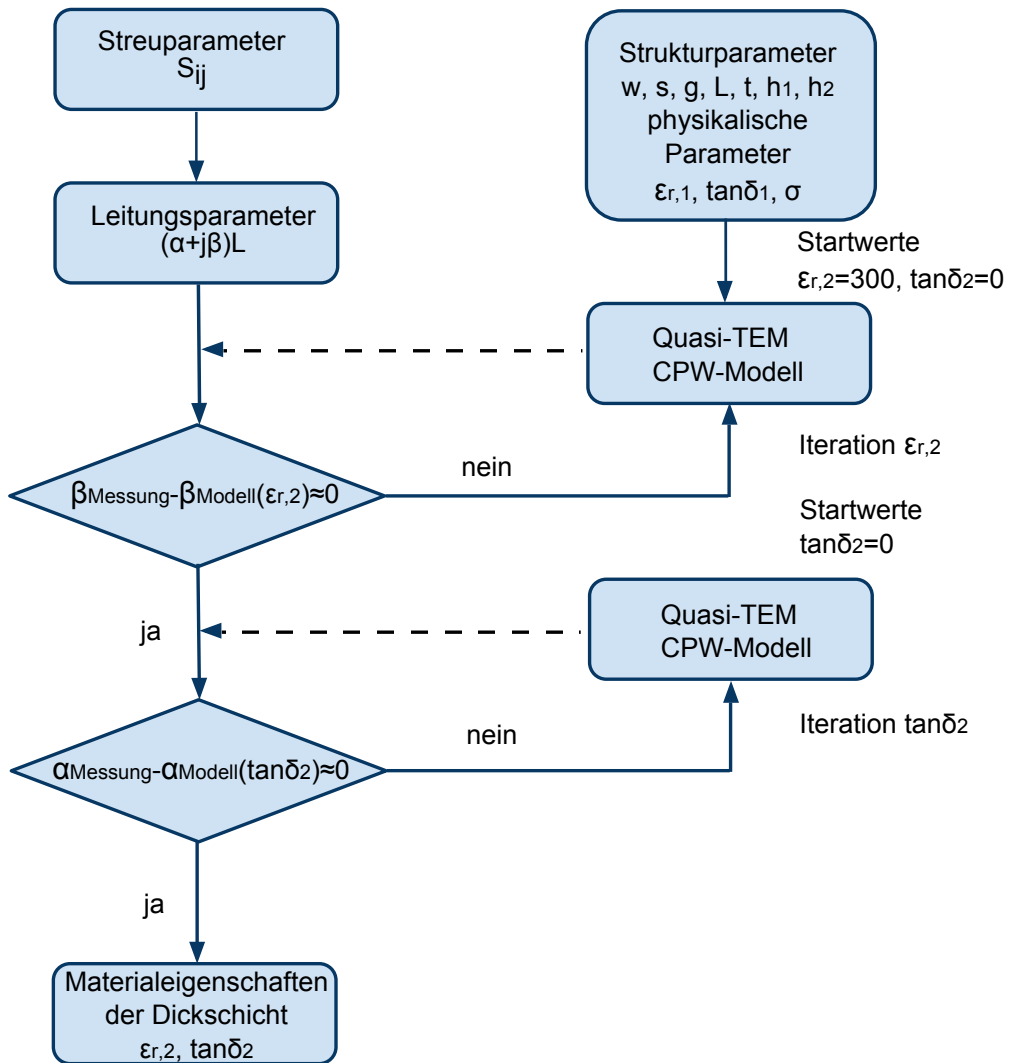


Bild 3.7: Ablauf der Materialparameterextraktion aus den HF-Streuparametern mit Hilfe der konformen Abbildung. Abbildung nach [94]

Tabelle 3.13: Einfluss der Modellparameter auf den extrahierten Ergebnissen [96]

Variation der Modellparameter	$\Delta\epsilon_r / \%$	$\Delta\tan\delta / \%$	$\Delta\tau / \%$
Höhe der BST-Schicht $\pm 0,2 \mu\text{m}$	5,5	0,2	0,2
Schlitzweite $\pm 1 \mu\text{m}$	4,5	16	9
Innenleitungsbreite $\pm 1 \mu\text{m}$	1,2	3,8	0,2
elek. Leitfähigkeit der Leiter $\pm 0,5 \cdot 10^7 \text{ S/m}$	0,9	30	0,1
Höhe der Leiter $\pm 0,1 \mu\text{m}$	0,6	4,5	0,1

men. Die Dicke der strukturierten Metallschicht t und der BST-Schicht h_1 wurden für einzelne Proben mit einem Profilometer bzw. mit der in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Methode (siehe Abbildung 3.4) bestimmt. Die für die Extraktion verwendeten h_1 und t sind in Tabelle B.4 aufgelistet.

Das in der Auswertung verwendeten quasi-TEM und CPW-Modell wird in [94] und [95] ausführlich beschrieben. Daher wird hier nicht auf die Beschreibung dieser Modelle eingegangen und nur auf die Literatur verwiesen.

Nach der Untersuchung von Heinrich [95] ist der Fehler des CPW-Modells für typische MMIC-Koplanarleitungen (engl. *Monolithic Microwave Integrated Circuit*) mit $|\Delta\beta/\beta| < 1,5\%$ und $|\Delta\alpha/\alpha| < 20\%$ abzuschätzen. Der relative große Fehler für die Dämpfung liegt an dem Auftreten des Skineffekts und der nicht präzise zu bestimmenden effektiven Leitfähigkeit der Leiter. Zudem hat die Unsicherheit der Bestimmung lateraler und vertikaler Abmessungen einen großen Beitrag zu dem gesamten Fehler [94]. Eine Sensitivitätsanalyse mit dem CPW-Modell wurde auf Basis der Messdaten einer Schicht von Co-F dotiert-1200-1h durchgeführt. Die Variation der eingegebenen Parameter und der resultierenden dielektrischen Kenngrößen sind in Tabelle 3.13 aufgelistet. Aus diesen Ergebnissen erkennen wir, dass die Permittivität stark von h_1 und g sowie der Verlustfaktor extrem von g und σ_{Au} abhängig ist. Da die Fehler aus der Permittivitätsbestimmung beim Berechnen der Steuerbarkeit teilweise eliminiert werden können, hat die Unsicherheit der Abmessungbestimmung nur einen kleinen Einfluss auf die gemessene Steuerbarkeit.

Allerdings kann der Einfluss der Abmessungbestimmung auf die extrahierten Ergebnissen durch Auswahl geeigneter Parameter verringert werden. Z.B. wird die Abhängigkeit der Permittivität von h_1 mit zunehmende h_1 und g unwesentlich. Erhöht man die h_1 auf $5 \mu\text{m}$, so resultiert die Variation der Schichtdicke von $0,2 \mu\text{m}$ lediglich in einer Abweichung der Permittivität von $3,2\%$ [96]. Die Charakterisierung mit mehreren Leitungen und auch mit variierte Schlitzweite führt zusätzlich zu einem statistisch gesicherten Ergebnis.

Die obige Diskussion über die Fehlerabschätzung der dielektrischen Materialeigenschaften bezieht sich nur auf die Beschränkung der ermittelten Größe. Aufgrund der

identischen Verfahren in der Leitungsstrukturierung und Charakterisierung bei allen Schichten liegt lediglich ein kleiner Fehler beim Vergleich von Eigenschaften der Dickschichten vor. Daher ist es möglich, mit dieser Charakterisierungsmethode die wichtige tendenzielle Aussage z.B. bezüglich einer Erhöhung oder Reduktion Steuerbarkeit in Folge von Änderung der Prozessparameter [94], zu treffen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der keramischen Pulver

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse über die Charakterisierung der in dieser Arbeit eingesetzten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulver zusammengestellt und diskutiert. Zunächst wird die Morphologie und das Zersetzungsverhalten der sprühgetrockneten Precursoren dargestellt. Anschließend werden die kalzinierten keramischen Pulver mittels Gasadsorption nach BET-Methode, Röntgenpulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Schließlich wird die chemische Zusammensetzung sowie das Sinterverhalten der keramischen Pulver dargestellt und diskutiert.

4.1.1 Morphologie und Zersetzungsverhalten der Precursoren

Alle undotierten und dotierten BST-Pulver wurden mit dem modifizierten Sol-Gel-Prozess und der Sprühtrocknung hergestellt (siehe Kapitel 3.1.1). Der sprühgetrocknete Precursor wurde zuerst in einem Streupräparat mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Precursoren, die eine Größe im Bereich von 1 bis 20 μm aufweisen. Außerdem ist auffällig, dass die Morphologie der sprühgetrockneten Precursoren sich deutlich von den häufig vorkommenden sphärischen Formen unterscheidet. Diese eingefallene Struktur wird durch die Gelbildung der Außenschicht von Soltröpfchen während der Sprühtrocknung verursacht. Aufgrund des schnellen Verdampfens des Lösungsmittels an der Oberfläche bildet sich eine Gelschicht, die den Diffusionsvorgang des Lösungsmittels in inneren Tropfen an die Oberfläche behindert. Bei langsamer Trocknung des inneren Volumens zwingen die Kapillarkräfte den sich bildenden Gelkörper zu einer Schwindung. Dies führt dazu, dass die zu diesem Zeitpunkt relativ fest getrocknete Außenschicht diese Schwindung nicht folgen kann, daher entsteht diese „Schrumpel“-Struktur [5]. Wie Bild 4.1 zeigt, ist kein Einfluss durch die Zugabe der Dotierungselemente auf den sprühgetrockneten Precursor ersichtlich.

Das Zersetzungsverhalten des sprühgetrockneten Precursors wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Bei den mehrmalig gesprühten Ansätzen wurde die Untersuchung nur an einer Charge durchgeführt. Die TG-Kurven von undotierten und dotierten Precursoren sind in Abbildung 4.2 dargestellt und weisen darauf hin, dass der Massenverlust bei der thermischen Zersetzung im gesamten Temperaturbereich prinzipiell in drei Stufen einzuteilen ist. Dies stimmt mit der Beschreibung des Zersetzungsverhaltens von Barium-Titanium-Acetat-Gel in den Literaturstellen [97, 98, 99] überein.

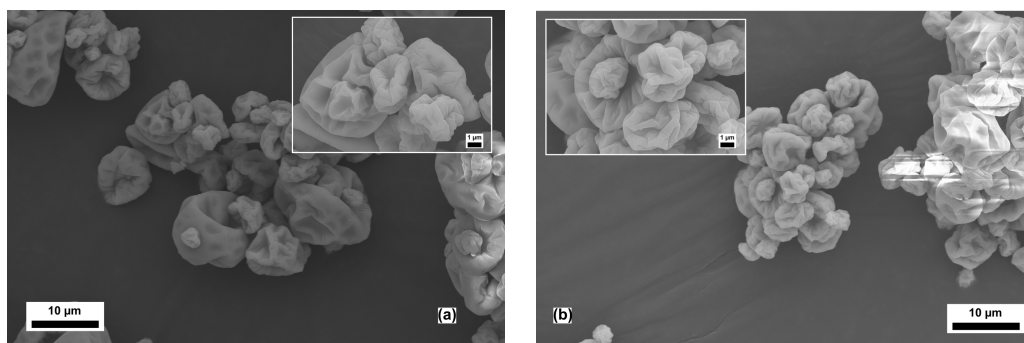


Bild 4.1: REM-Aufnahme des (a) undotierten und (b) Co-F dotierten Precursors im Streupräparat

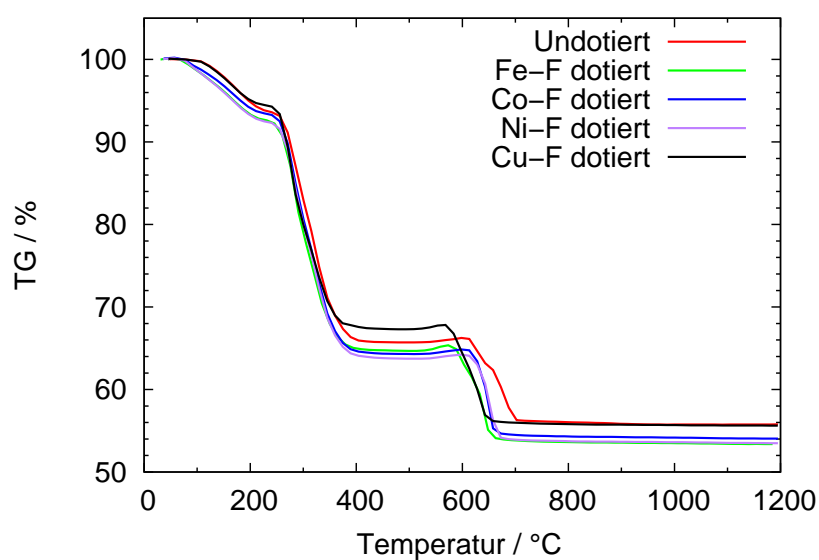


Bild 4.2: TG-Kurven aus der thermischen Zersetzung des sprühgetrockneten Precursors unter synthetischer Luft

Tabelle 4.1: Onset-Temperatur und Massenverlust bei thermischer Zersetzung des Precursors

Ansatz	Onset-Temperatur / °C			Massenverlust / %			
	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe	ges.
undotiert	114	259	621	6,3	28,0	10,5	44,8
Fe-F dotiert	74	263	586	7,5	27,8	11,3	46,6
Co-F dotiert	74	263	632	6,6	29,0	10,3	45,9
Ni-F dotiert	74	263	635	7,5	28,5	10,4	46,4
Cu-F doiert	115	260	579	5,6	27,1	11,6	44,3

Tabelle 4.2: Auf den B-Platz nominierte Stöchiometrie der keramischen Pulver, ermittelt durch die Massenanteile aus der RFA und F-Analyse [100, 101, 102, 103, 104, 105]

Ansatz	x_{Ba}	x_{Sr}	x_{Ti}	x_{Me}	x_F	Verhältnis A/B	Verhältnis Ba/Sr
BST900	0,604	0,404	1,000			1,008	1,494
BST1150	0,607	0,406	1,000			1,013	1,496
Fe-F dotiert	0,605	0,404	0,990	0,010	0,068	1,009	1,497
Co-F dotiert	0,605	0,404	0,990	0,010	0,077	1,009	1,497
Co-F dotiert-AT*	0,599	0,405	0,990	0,010	0,062	1,004	1,480
Co-F dotiert-KM1*	0,604	0,408	0,990	0,010	0,050	1,011	1,482
Co-F dotiert-KM2*	0,605	0,404	0,990	0,010	0,057	1,016	1,492
Ni-F dotiert	0,603	0,404	0,990	0,010	0,067	1,008	1,492
Cu-F dotiert	0,604	0,405	0,990	0,010	0,068	1,009	1,493
Cu-F dotiert-G1	0,604	0,405	0,990	0,010	0,062	1,005	1,485
Cu-F dotiert-G2	0,604	0,405	0,990	0,010	0,060	1,005	1,483

* die Proben wurden nach dem Mahlen gemessen.

Die erste Stufe beginnt bei 70 °C und endet bei 220 °C. Hier wird das restliche Wasser und Essigsäure, die nicht komplett während der Sprühtrocknung verdampft, desorbiert. Der Massenverlust dieser Stufe beträgt 5-8%. Die zweite Zersetzungsstufe lässt sich dem Temperaturbereich von 220 °C bis 400 °C mit einem Massenverlust von etwa 27-29% zuordnen. Anhand der Beschreibungen in der Literatur findet die Umwandlung des metallorganischen Precursors zu einem metastabilen Oxykarbonat als Zwischenphase statt. Dabei freigesetzte Zersetzungsprodukte werden gleich verbrannt. Der Massenverlust von 10% bis 12% im Temperaturbereich von ca. 400 °C bis 650 °C wird als dritte Zersetzungsstufe identifiziert. In dieser letzten Stufe werden die metastabilen Oxykarbonate weiter zersetzt und die Kristallbildung von Barium-Strontium-Titanat setzt ein.

Wie Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1 zeigen, hat die Dotierung einen kleinen Einfluss auf die thermische Zersetzung des BST-Precursors. Vor allem ist der Massenverlust der ersten Stufe des Cu-F dotierten Ansatzes kleiner als der des undotierten Ansatzes, während die anderen drei dotierten Precursoren größeren Massenverlust im Vergleich zu undotiertem Precursor zeigen. Dies führt zum kleinsten Wert des gesamten Massenverlusts der Cu-F dotierten Probe. Weiterhin ist die Onset-Temperatur der dritten Zersetzungsstufe bei den Fe-F und Cu-F dotierten Proben deutlich niedriger als die der anderen Proben.

4.1.2 Stöchiometrie der keramischen Pulver

Die dotierten BST-Pulver wurden lediglich bei 900 °C eine Stunde im Rohofen kalziniert, während für die undotierten Ansätze eine zweite Kalzinationstemperatur von 1150 °C ausgewählt wurde, um die spezifische Oberfläche und Primärpartikelgröße der keramischen Pulver zu variieren. Die kalzinierten Pulver wurden mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Fluorgehaltanalyse, Röntgendiffraktometrie, BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen und elektronenmikroskopischer Untersuchung charakterisiert. Es ist zu beachten, dass die Pulver Co-F dotiert-AT, -KM1 und -KM2 im gemahlenen Zustand und die anderen Pulver im ungemahlenen Zustand betrachtet werden.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie wurden die kalzinierten Pulver mittels RFA und F-Analyse untersucht. Da der Fluorgehalt nicht mit RFA bestimmt werden kann, wurde der Massenanteil an Fluor in den dotierten Pulvern mit Hilfe von Titration nach Hydroxylyse analysiert. Zur besseren Deutung wurden die gemessenen Massenanteile der Elemente auf Stoffmengenanteile umgerechnet. Weil die Molmasse der synthetisierten BST-Pulver unbekannt ist, wurde der Stoffmengenanteil einzelner Elemente auf die Stoffmenge der Elemente im B-Platz, anstatt auf die Stoffmenge aller Elemente, normiert. Der andere Grund dafür ist, dass bei der Analyse durch eine Abweichung bei der Kalibrierung lediglich die Massenverhältnisse der Metalle zueinander zuverlässig bestimmt werden konnten.

Die stöchiometrischen Anteile einzelner Elemente ergeben sich aus den gemessenen Massenanteilen w (siehe Tabelle B.6) und ihren Molmassen M nach der Gleichung

$$x = \frac{w/M}{w_{Ti}/M_{Ti} + w_{Me}/M_{Me}} (Me = Fe, Co, Ni, Cu) \quad (4.1)$$

Die umgerechneten stöchiometrischen Anteile der einzelnen Elemente in den keramischen Pulvern werden in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Die errechnete nominelle Stöchiometrie der keramischen Pulver entspricht zum größten Teil der erwünschten Stöchiometrie (vgl. Tabelle 3.2). Die leichte Abweichung des A-zu-B-Platz-Verhältnisses von der angestrebten Stöchiometrie aufgrund des Überschusses an Ba und Sr sowie die Abweichung des Ba-zu-Sr-Verhältnisses aufgrund des Überschusses an Sr liegt sehr wahrscheinlich an einem leicht verringerten Kristallwassergehalt im Sr-Acetat als der Wert, der in der Ansatzberechnung angenommen wurde.

In der Literatur wird über den Einfluss des Überschusses an Ba in Bariumtitanat [106] auf Kornwachstum und Verdichtungsverhalten berichtet. In Barium-reichem Bariumtitanat entsteht eine zweite Phase Ba_2TiO_4 und das Kornwachstum ist dadurch gehemmt. Allerdings gelingt die Bildung der Ba_2TiO_4 -Phase erst ab einer Temperatur von 1300 °C, die höher als die Sintertemperatur unserer Dickschichten ist, deshalb liegt Ba_2TiO_4 in den gesinterten Dickschichten nicht bzw. nicht in nachweisbaren Mengen vor. Zudem

ist es möglich, dass überflüssiges Barium und Strontium in dotierten Schichten Fluoride bilden.

Der Gehalt der Verunreinigungen in den BST-Pulvern wurde mit ICP-OES analysiert. Die Massenanteile aller Fremdelemente sind in Tabelle B.7 aufgelistet. Die aufgeführten Verunreinigungen sind zu einem großen Teil auch in den Edukten enthalten. Wahrscheinlich wurden sie unter anderem während der Herstellung in das Material eingebracht. Dies führt zu einer natürlichen Akzeptordotierung im BST.

Im Vergleich zu den metallischen Dotierungen ist der F-Gehalt in allen dotierten Proben nach der Kalzination verringert worden. Es ist bekannt, dass der F-Gehalt in fluoridiertem BaTiO_3 mit steigender Sintertemperatur abnimmt [107]. Endo et al. [108] haben behauptet, dass das $\text{BaTiO}_{2,92}\text{F}_{0,08}$ bei ca. 600°C in Luft zu BaTiO_3 zersetzt. Makovec et al. [109] haben beobachtet, dass nach dem Sintern von F-dotierten BaTiO_3 in unbehandelter Luft bei 1360°C zu 94% das Fluor verloren gegangen ist. Demgegenüber ist der Fluorgehalt nach dem Sintern in getrockneter Luft lediglich halbiert. Dies weist darauf hin, dass der Verlust an Fluor während dem thermischen Prozess zwar unvermeidlich ist, aber durch die Trocknung der Sinteratmosphäre reduziert werden kann.

Es ist anzumerken, dass die gemessenen Fluorgehalte von dotierten Pulvern deutlich über den Werten liegen, die unter Annahme einer Substitution der Sauerstoffleerstelle durch Fluor und Annahme der anfänglichen Oxidationsstufe des Elements für den Ladungsausgleich des BST-Kristalls benötigt werden. Ausgehend von der Summenformel $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Me}_{0,01}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ und den Oxidationszuständen $\text{Ba}(+II)$, $\text{Sr}(+II)$, $\text{Ti}(+IV)$, $\text{O}(-II)$, $\text{F}(-I)$ und $\text{Me}(+III)$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$) kann das Fluor mit einem nominellen Stoffmengenanteil x von 0,01 beim Erhalt der Ladungsneutralität ins Gitter eingebaut werden. Im Falle von zweiwertigen Metallionen, beispielsweise für $\text{Co}(+II)$, $\text{Ni}(+II)$ oder $\text{Cu}(+II)$, erhöht sich der Fluorgehalt x entsprechend auf 0,02, so dass entsprechend mehr Fluor in das Kristallgitter eingebaut werden kann. Wenn das Fluor nicht komplett ins Kristallgitter eingebaut wird, existiert es sehr wahrscheinlich in Form von Fluorid. Die mögliche Bildung von $(\text{Ba},\text{Sr})\text{F}_2$ wird mit der Untersuchung der Röntgenbeugung geklärt.

4.1.3 Phasenzusammensetzung der keramischen Pulver

Die undotierten und dotierten Pulver wurden mittels Röntgenbeugung im Bereich eines 2θ -Winkels von 20° bis 80° untersucht. Die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von 2θ sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur besseren Erkennung der anderen Phasen neben $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ werden die Intensitäten in 2θ -Bereich von 20 bis 30° fünffach vergrößert und extra in einem Ausschnitt in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur Auswertung werden die Schaubilder mit berechneten und gemessenen Werten aus der ICDD-Datenbank verglichen und die Reflexe bekannten Phasen zugeordnet. Die bei 900°C kalzinierten Pulver zeigen kleinen Mengen einer zweiten Phase. Vor allem

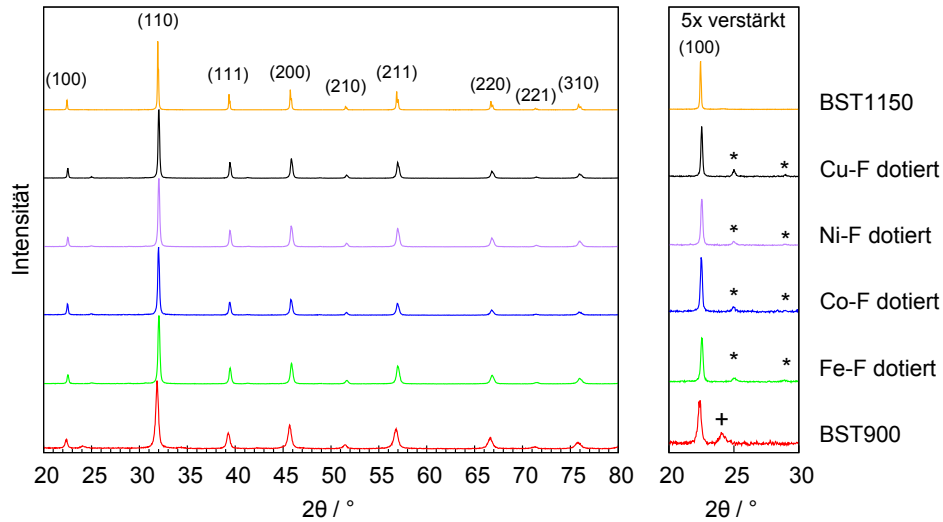


Bild 4.3: Röntgendiffraktogramm der keramischen Pulver. (hkl) entspricht der Netzebeneschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d=3,964 \text{ \AA}$), + entspricht den Reflexen von orthorhombischem $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$, * entspricht den Reflexen von kubischem $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$

Tabelle 4.3: Massenanteile der kristallinen Phasen in den kalzinierten BST-Pulvern nach der Rietveldverfeinerung und R-Faktoren der Verfeinerung. die umgerechnete Stoffmengenanteile sind in Klammer angezeigt.

Pulver	$w_{\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}$	$w_{(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3}$	$w_{(\text{Ba,Sr})\text{F}_2}$	R_{wp}	R_{exp}
BST900	97,4%	2,6% (0,032%)		19,2	15,0
Fe-F dotiert	98,5%		1,5%(0,027%)	14,8	9,9
Co-F dotiert	98,5%		1,5%(0,027%)	13,8	11,2
Ni-F dotiert	98,8%		1,2%(0,021%)	13,6	8,9
Cu-F dotiert	98,3%		1,7%(0,029%)	12,8	9,3

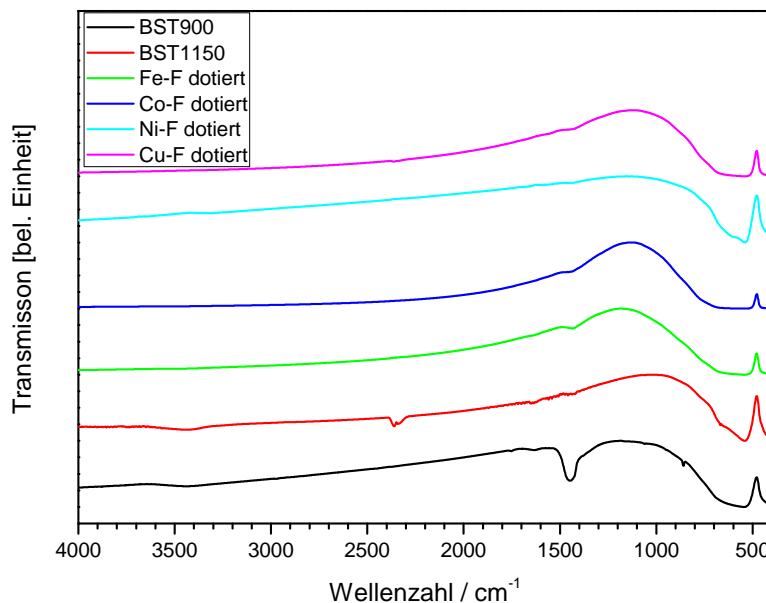


Bild 4.4: FT-IR-Spektren der kalzinierten Pulver

ist in dem Kurvenverlauf des BST900-Pulvers ein kleiner Peak in 2θ -Bereich von 24° erkennbar und kann als Reflex von orthorhombischem $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$ identifiziert werden. Bei allen dotierten Pulvern treten schwache Reflexe bei 2θ von etwa 25° und 29° auf, die den Reflexen von kubischem $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ zugeordnet werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung der Phasenzusammensetzung der bei 900°C kalzinierten Pulver wurde eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Der Pulversatz, der eine identische chemische Zusammensetzung besitzt, wurde lediglich für eine Charge analysiert. Der berechnete Massenanteil des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) mit orthorhombischem $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$ (Raumgruppe $Pmcn$) oder kubischem $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) ist in Tabelle 4.3 aufgelistet. Das $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ zeigt einen Massenanteil von 97,4% bis 98,8% im kalzinierten Pulver. Der Massenanteil des $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$ beträgt im BST900-Pulver 2,6% bzw. des $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ in dotierten Pulvern 1,2% bis 1,7%. Wenn man den Massenanteil des $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ auf den Stoffmengenanteil umrechnet, so kommt je nach Ansatz ein Wert zwischen 0,021 mol% bis 0,029 mol% heraus. Anhand der chemischen Analyse (vgl. Tabelle 4.2) ergibt sich aus dem gesamten Fluorgehalt und dem Fluorgehalt in $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ für den nicht eingebauten Stoffmengenanteil des Fluors, ein Wert zwischen 0,010 bis 0,025. Diese Werte liegen ungefähr im Bereich von 0,01 bis 0,02, in dem das Fluor beim Erhalten der Ladungsneutralität ins Gitter eingebaut werden kann. Daher erscheint es sehr wahrscheinlich, dass der leichte Überschuss an Barium und Strontium im Pulver zur Bildung des Fluorids führt. Daraus lässt sich ebenfalls schließen, dass überflüssiges Fluor nicht ins Kristallgitter eingebaut wird, sondern in Form von Fluorid existiert.

In den Diffraktogrammen der dotierten und BST1150-Pulvern sind keine Reflexe des orthorhombischen $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$ zu erkennen. Zur Überprüfung der Existenz von Karbonaten wurden die kalzinierten Pulver mit Infrarot-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die FT-IR-Spektren der kalzinierten Pulver. Nach einem Vergleich mit der Literatur [5, 90] kann der breite Peak bei einer Wellenzahl von 540 cm^{-1} mit einer Streckschwingung der funktionellen Gruppe $-\text{O-Ti-O}-$ erklärt werden. Die schwachen Reflexe bei BST1150-Pulver bei einer Wellenzahl von etwa 2349 cm^{-1} konnten gasförmigem CO_2 zugeordnet werden [110]. Der Unterschied der Spektren bei BST900- und anderen Pulvern liegt hauptsächlich bei der Wellenzahl von 1420 cm^{-1} , wo ein stärkerer Reflex der undotierten Pulver im Vergleich zu dem dotierten Pulver deutlich zu erkennen ist. Dieser Reflex wird anhand der Literatur der Schwingung des Karbonats zugeordnet. Zudem ist beim BST900-Pulver ein kleiner Reflex bei etwa 860 cm^{-1} zu erkennen, der zugleich als γ -Deformation des Karbonats identifiziert werden kann. Die schwachen Reflexe bei BST1150- und den dotierten Pulvern vor allem bei Fe-F und Co-F dotiertem Pulver bei einer Wellenzahl von 1420 cm^{-1} weisen darauf hin, dass eine sehr geringe Menge von Karbonat in BST1150- und dotierten Pulver vorliegen könnte, aber aufgrund der geringen Menge oder des amorphen Zustands nicht per Röntgenbeugung detektiert werden konnte.

4.1.4 Mikrostruktur der keramischen Pulver

Zur Abschätzung der Größe der Primärpartikel wurden die spezifischen Oberflächen der undotierten und dotierten Pulver mittels BET-Methode bestimmt. Basierend auf der gemessenen spezifischen Pulveroberfläche wurde ein theoretischer BET-Durchmesser d_{BET} berechnet. Unter der Annahme von sphärischen Primärpartikeln gilt:

$$s = n\pi d^2, V = \frac{1}{6}n\pi d^3, V = \frac{m}{\rho} \quad (4.2)$$

wobei s die gesamte Oberfläche aller Partikel, n die Partikelanzahl, d der mittlere Durchmesser aller Partikel, V das gesamte Volumen aller Partikel, m die Masse aller Partikel und ρ Dichte des Materials sind. Nach der Definition der spezifischen Oberfläche gilt für s_{BET} :

$$s_{\text{BET}} = \frac{s}{m} \quad (4.3)$$

Aus Gleichung 4.2 und 4.3 kann folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6V}{s} = \frac{6m}{\rho A} = \frac{6}{\rho s_{\text{BET}}} \quad (4.4)$$

Die spezifischen Oberflächen s_{BET} der gemessenen Proben samt der berechneten Durchmesser d_{BET} sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. s_{BET} und d_{BET} der dotierten Pulver bewegen sich in einem engen Bereich von etwa 2 bis $3\text{ m}^2/\text{g}$ bzw. von 350 bis 550 nm . Die

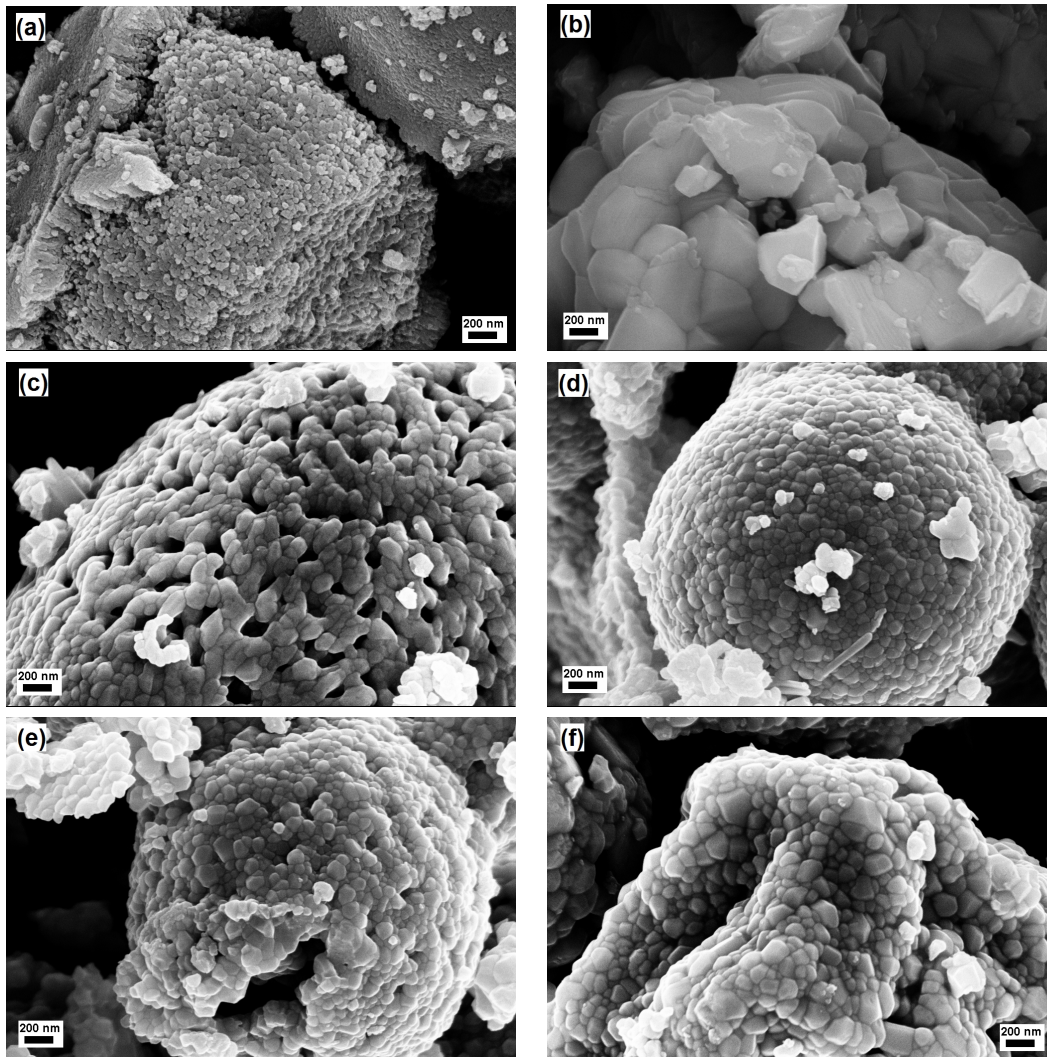


Bild 4.5: REM-Aufnahmen der (a) BST900-, (b) BST1150-, (c) Fe-F dotierten, (d) Co-F dotierten, (e) Ni-F dotierten und (f) Cu-F dotierten Pulver bei 30.000-facher Vergrößerung

Tabelle 4.4: Spezifische Oberflächen s_{BET} und berechnete Durchmesser d_{BET} der Primärpartikel von den keramischen Pulvern (mit einer theoretischen Dichte von $5,683 \text{ g/cm}^3$). Die Namen der dotierten Pulver ergeben sich aus den Namen der Sole in Tabelle 3.2

Pulveransatz	$T_{\text{Kalzination}}$	$s_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$
BST900	900 °C	19,9	53
BST1150	1150 °C	1,4	738
Fe-F dotiert	900 °C	3,0	350
Co-F dotiert	900 °C	2,3	455
Co-F dotiert-F1	900 °C	2,4	444
Co-F dotiert-F2	900 °C	2,3	455
Co-F dotiert-F3	900 °C	2,2	476
Ni-F dotiert	900 °C	2,2	471
Cu-F dotiert	900 °C	2,0	518
Cu-F dotiert-G1	900 °C	2,0	520
Cu-F dotiert-G2	900 °C	1,9	553

verschiedenen Akzeptoren haben einen kleinen Einfluss auf d_{BET} . Großen Unterschied der s_{BET} und d_{BET} zeigt das unter einer gleichbleibenden Temperatur von 900 °C kalzinierte Pulver. Die spezifische Oberfläche von etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ bei BST900 ist wesentlich größer als der Wert der dotierten Pulver. Anscheinend sind die Primärpartikel durch die Dotierung vergrößert.

Der Vergleich von BST900 und BST1150 zeigt den großen Einfluss der Kalzinationstemperatur auf die spezifische Oberfläche der undotierten Pulver. Wird die Kalzinationstemperatur von 900 °C auf 1150 °C erhöht, so verringert sich die spezifische Oberfläche s_{BET} von ca. 20 auf $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Das BST1150-Pulver hat anhand des berechneten d_{BET} größere Primärpartikel (738nm) als das BST900-Pulver (53nm). Dies weist darauf hin, dass die Erhöhung der Kalzinationstemperatur bei undotierten Pulvern zu einer Vergrößerung der Primärpartikel führt, die weiterhin das Sinterverhalten des BST-Pulvers und die Eigenschaften der Dickschicht beeinflussen kann.

In Abbildung 4.5 sind REM-Bilder der keramischen Pulver nach einstündiger Kalzination abgebildet. Stark agglomerierte Partikel mit kleinen Primärteilchen sind für alle Proben in den REM-Bildern zu sehen. Die Primärpartikel von BST900 sind deutlich kleiner als die der dotierten Proben, die anhand der REM-Aufnahme auf eine Größe von 100 bis 200 nm abgeschätzt werden können. Die BST1150-Probe zeigt die größten Primärpartikel aller Pulver, die eine Größe über 400 nm aufweisen. Zudem sind relativ dichte Agglomerate in den BST1150-, Co-F, Ni-F und Cu-F dotierten Pulver zu erkennen, wobei die Primärpartikel aneinander gesintert sind. Die Tendenz der Ergebnisse stimmt mit den gemessenen BET-Oberflächen und den berechneten d_{BET} überein.

Allerdings erscheinen die Korngrößen in den REM-Bildern etwas kleiner als die über die s_{BET} berechnet wurden. Dieser Unterschied lässt sich durch die erniedrigte für den Stickstoff zugängliche Oberfläche der Körner aufgrund harter Agglomeration zwischen den Körnern erklären. Dies führt zu einer geringeren BET-Oberfläche gegenüber den bei der Berechnung zugrunde liegenden freien, ideal sphärischen Partikeln.

4.1.5 Sinterverhalten der BST-Pulver

Zwar unterscheidet sich das Sinterverhalten der dicht gepressten Pellets von den siebgedruckten Dickschichten, aber die Untersuchung an den keramischen Pulvern mittels Dilatometrie bringt eine tendenzielle Aussage über den Einfluss der Kalzinationstemperatur und den Einfluss der Dotierung auf die Sinteraktivität des Materials.

Die Längenänderungen der Pellets aus den entsprechenden BST-Pulver in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die erste Ableitung der Längenänderung zeigt, dass das Sintern des undotierten Pulvers nur eine Stufe aufweist. Die entsprechende Kurve zeigt einen breiten Peak, dessen Minimum bei etwa 1240 °C für BST900 bzw. bei 1310 °C für BST1150 liegt. Bei einer Endtemperatur von 1450 °C liegt die gesamte Schwindung der undotierten Proben unter 15%. D.h. das Sintern ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Im Vergleich zu den undotierten Proben stellen alle dotierten Proben ein mindestens zweistufiges Sinterverhalten dar, wobei die Onset-Temperatur mit größerer Schwindungsrate auf niedrige Temperatur verschoben ist. Anhand der ersten Ableitung der Längenänderung ist der Sintervorgang bei 1450 °C fast komplett abgeschlossen. Das Minimum der ersten und der zweiten Sinterstufe aller dotierten Proben befindet sich im Temperaturbereich von 1020 °C bis 1120 °C bzw. 1180 °C bis 1240 °C und unterscheidet sich in geringen Maße. Aus der Dilatometer-Messung wird geschlussfolgert, dass die Sinteraktivität des BST-Pulvers durch die Dotierung verstärkt wurde.

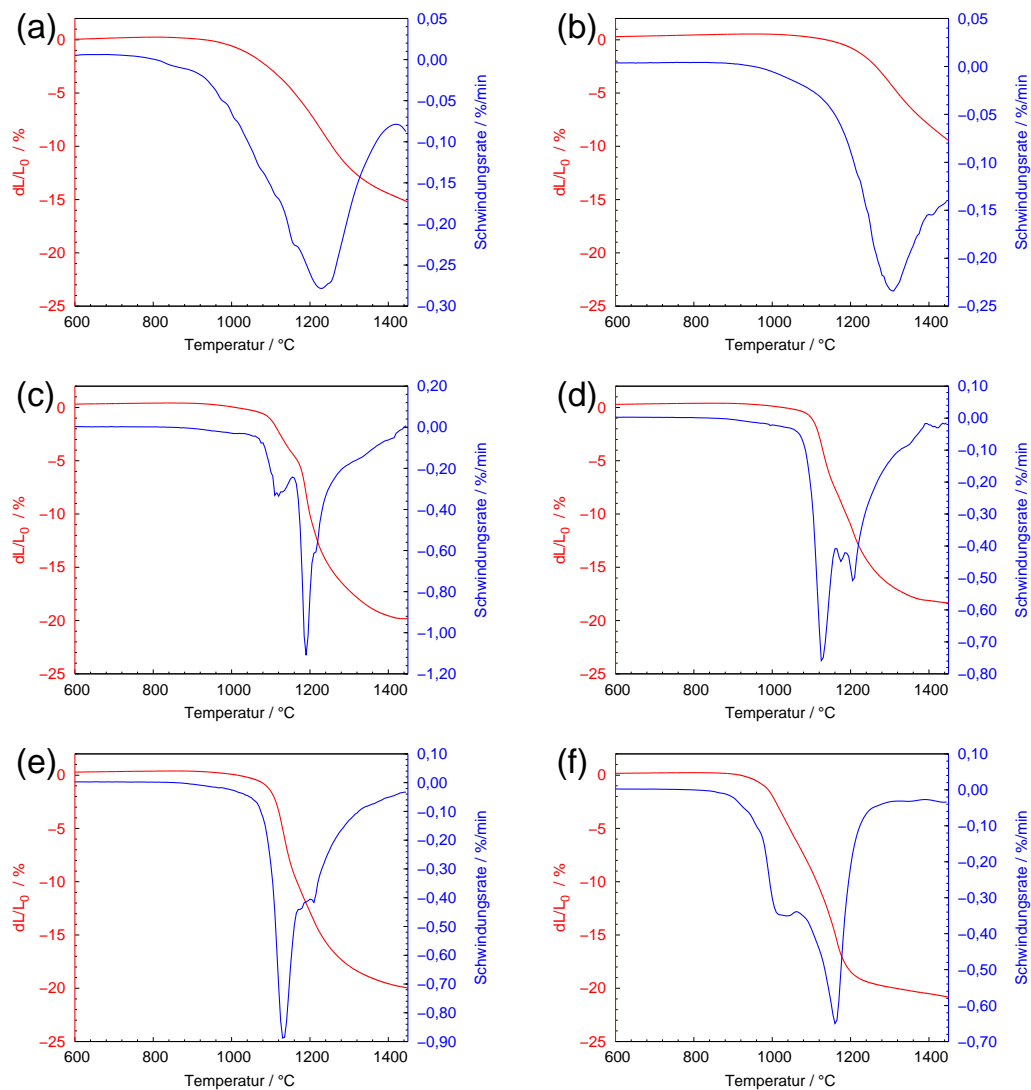


Bild 4.6: Sinternverhalten der (a) BST900, (b)BST1150, (c) Fe-F dotierten, (d) Co-F dotierten, (e) Ni-F dotierten und (f) Cu-F dotierten Pulver

4.2 Einfluss der thermischen Prozessführung auf undotierte Dickschichten

Zur Untersuchung des Einflusses der thermischen Prozessführung auf undotierte Dickschichten wurden zwei undotierte BST-Pulver (BST900 und BST1150) für die Herstellung entsprechender Dickschichten verwendet. Die Charakterisierung der BST-Pulver wurde bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Neben dem konventionellen Sintern im Rohröfen wurden die Dickschichten mittels Mikrowellen in einer Anlage, die mit einem Gyrotron als Mikrowellenquelle ausgestattet ist, gesintert (siehe Kapitel 3.1.4). Des Weiteren wurde die Sintertemperatur und -zeit bei beiden Sinterverfahren variiert. Zur Überprüfung des Phasenbestands der Dickschichten wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Das Gefüge der gesinterten Dickschichten wurde anschließend mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und entsprechender Bildanalyse charakterisiert. Die dielektrische Charakterisierung der Dickschichten im Hochfrequenzbereich erfolgt nach den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methoden.

4.2.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen an undotierten Dickschichten

Konventionell gesinterte Dickschichten

Die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von dem Beugungswinkel 2θ in den 1h bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Dickschichten sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Auf der rechten Seite der Grafik ist eine Vergrößerung für kleine Beugungswinkel dargestellt. Die untersuchten Sintertemperaturen sind 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C. Bei den 1150 °C und 1200 °C gesinterten Proben können neben den Reflexen der kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Phase (ICDD Karte Nr. 34-0411) die restlichen Reflexe rhomboedrischem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD Karte Nr. 71-1127) zugeordnet werden. Diese Reflexe entstehen durch die Beugung der ins Substrat eingedrungenen Röntgenstrahlen. Die Intensität und die Peakbreite der (100)-Reflexe der beiden Proben unterscheiden sich auch kaum, wie es im vergrößerten 2θ -Bereich von 20° bis 30° in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Es fällt auf, dass für die Sintertemperatur 1250 °C neben den Reflexen vom $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ noch andere Reflexe auftreten. Die verringerte Schichtdicke bei dieser Probe ist für die erhöhte Intensität der Reflexe vom Substrat gegenüber dem des BST verantwortlich.

Vergleicht man die 1h gesinterten Proben mit den 10h gesinterten Proben, wie Abbildung B.5 zeigt, kann festgestellt werden, dass die Fremdphasenbildung bei der 10h gesinterten Proben verstärkt ist.

Außerdem ist der (100)-Reflex von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ bei den bei 1250 °C gesinterten Schichten deutlich nach rechts zu höheren 2θ -Werten verschoben. Dies bedeutet, dass das Barium zu Strontium Verhältnis in diesen BST-Dickschichten durch die Reaktion

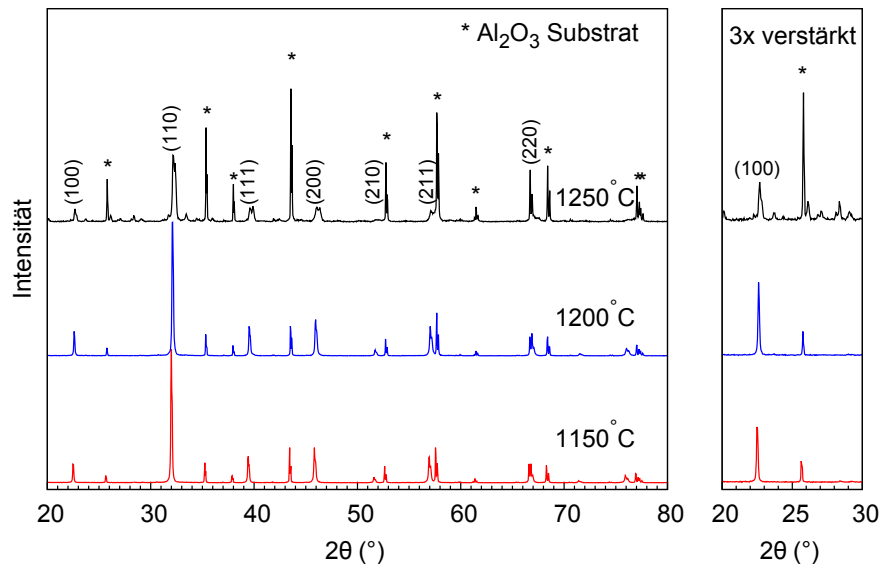


Bild 4.7: Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für eine Stunde gesinter-ten BST900-Proben. (*hkl*) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

zwischen dem BST und dem Substrat geändert wird. Die Änderung dieses Verhältnisses kann weiterhin zu einer Verschiebung des Curie-Punkts führen. Abbildung 2.3 zeigt, dass das Barium-Strontium-Titanat mit verschiedenem Ba zu Sr Verhältnis bei Raumtemperatur einen signifikanten Unterschied im temperaturabhängigen Verlauf der Permittivität aufweist.

Die Querschliffe von eingebetteten BST900-Schichten wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop im Materialkontrast untersucht. Die REM-Aufnahmen von 1h und 10h gesinteren Schichten sind in den Abbildungen 4.8 und B.15 dargestellt. Bei den 1150 °C und 1200 °C gesinteren Schichten ist ein diskreter Übergang vom Substrat zur

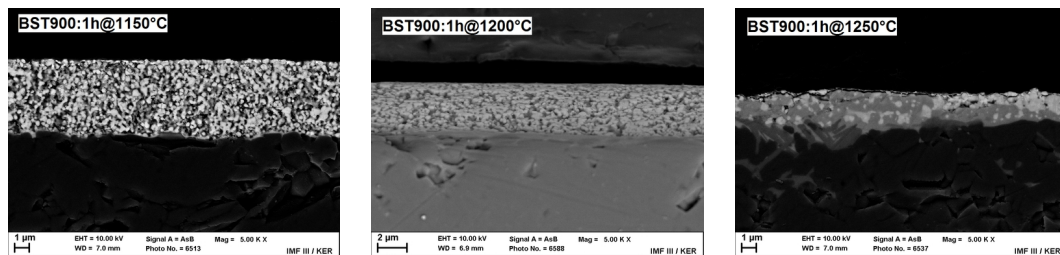


Bild 4.8: REM-Aufnahmen der Querschliffe von 1h gesinteren BST900-Dickschichten

Schicht deutlich zu erkennen, während die bei 1250 °C gesinterte Schicht teilweise in dem Substrat eingesunken ist, wobei keine klare Grenzlinie zwischen dem Substrat und der Schicht mehr auszumachen ist. Es weist darauf hin, dass oberhalb 1200 °C eine Reaktion zwischen dem $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ und dem Al_2O_3 -Substrat stattfindet.

Bei den BST1150-Dickschichten, die mit dem bei 1150 °C kalzinierten Pulver hergestellt wurden, ist die Fremdphasenbildung oberhalb 1200 °C im Vergleich zu den BST900-Schichten weniger ausgeprägt. Wie die Abbildungen B.6 und B.7 zeigen, ist die kubische $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Phase in gesinterten Dickschichten bei 1250 °C für eine Stunde noch dominant. Betrachtet man die (110)-Reflexe von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ bei der 10h bei 1250 °C gesinterten Probe, so fällt eine Schulter auf. Ansonsten sind neben den Reflexen von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 lediglich einige schwache Reflexe sichtbar. Dies bedeutet, dass die Reaktion zwischen der Dickschicht und dem Substrat bei den 10h-gesinterten BST1150-Proben bei dieser Sintertemperatur zwar verstärkt ist, aber im Vergleich zu der 10h-gesinterten BST900-Probe ist die $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Phase weiterhin vorhanden.

Im Vergleich zu den BST900-Schichten kann die Peaksverschiebung nach rechts zu höheren 2θ -Werten bei den beiden Proben ebenfalls beobachtet werden. Zudem sind die Reflexe des Al_2O_3 -Substrats in den Diffraktogrammen aufgrund der großen Schichtdicke (vgl. Tabelle B.4) der bei 1150 °C und 1200 °C gesinterten Proben nicht deutlich zu erkennen.

Die REM-Aufnahmen der Querschliffe von den BST1150-Dickschichten sind in den Abbildungen B.16 und B.17 dargestellt. Eine Grenzlinie zwischen dem Substrat und der Schicht ist bei den bei 1150 °C und 1200 °C gesinterten Proben deutlich zu erkennen. Bei der Sintertemperatur von 1250 °C ist der Übergang Substrat-Schicht nahezu nicht mehr auszumachen.

Su [7] hat berichtet, dass das Ba^{2+} und Sr^{2+} erst ab 1250 °C ins Aluminiumoxid-Substrat diffundiert. Bei 1400 °C bildet das BST mit Al_2O_3 ein Gemisch von Bariumaluminat-, Bariumtitanat- und Strontiumtitanat-Phase. Da die in dieser Arbeit verwendete maximale Sintertemperatur von 1250 °C weit unter 1400 °C liegt, ist die Fremdphasenbildung nicht so ausgeprägt wie sie Su et al. [7] beschreiben. Die Art und Menge von Fremdphasen in der bei 1250 °C gesinterten Probe ist aufgrund der relativ schwachen Intensität der Reflexe schwierig zu bestimmen.

Wegen dieser Interdiffusion und Reaktion ist eine Sintertemperatur von 1200 °C oder geringer für die Charakterisierung und Anwendung sinnvoll. Zum einen ist eine genaue Bestimmung der Schichtdicke bei der bei 1250 °C gesinterten Dickschichten nicht möglich, die weitergehend die Genauigkeit der Extraktion der dielektrischen Daten beeinflusst. Zum anderen geht das steuerbare Material bei höherer Sintertemperatur durch die Reaktion verloren, wodurch eine erniedrigte Steuerbarkeit vorkommen kann.

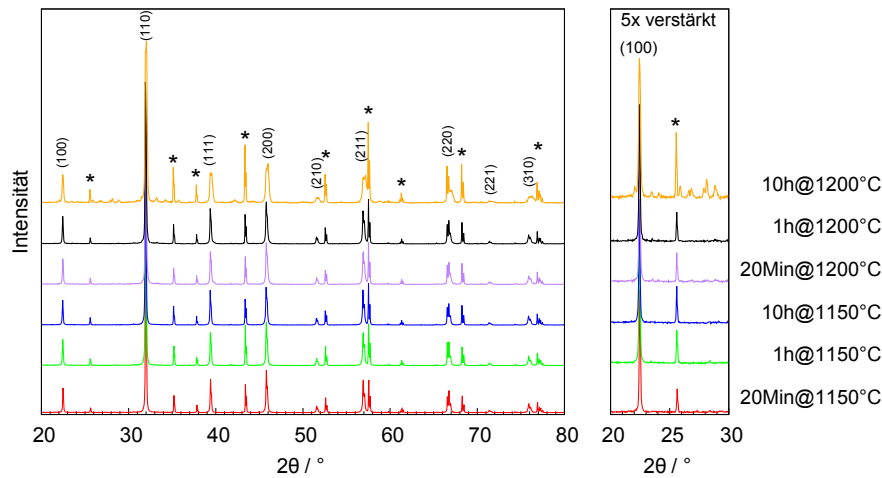


Bild 4.9: Diffraktogramm der mikrowellengesinterten BST900-Proben. (hkl) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

Zur Untersuchung der Diffusion der beteiligten Elemente an der Grenzfläche von Substrat und Dickschicht wurde eine EDX-Analyse bei der 10h gesinterten Probe BST900-1200-10h durchgeführt. Ein EDX-Linienprofil der Probe (siehe Abbildung B.23) weist darauf hin, dass die Titan-, Barium- und die Strontiumkationen nur in sehr geringen Mengen in das Substrat hineindiffundieren. Ebenfalls ist eine geringfügige Diffusion der Aluminiumkationen in die BST-Schicht erkennbar. Da in dem Diffraktogramm dieser Probe (vgl. Abbildung B.5) keine Fremdphase zu erkennen ist, sollte die geringfügige Diffusion keinen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Schicht haben.

Mikrowellengesinterte Dickschichten

Abbildung 4.9 stellt die Diffraktogramme der mikrowellengesinterten BST900-Dickschichten dar. Bei der Sintertemperatur von $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sind lediglich die Reflexe des $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 -Substrats zu erkennen. Im Vergleich zu konventionell gesinterten Dickschichten ist die Fremdphasenbildung der mikrowellengesinterten Dickschichten bei der Sintertemperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und Sinterzeit von 10h verstärkt. In der Probe BST900-1200-10h-MW treten neben den Reflexen von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 viele Reflexe insbesondere im 2θ -Bereich von 20° bis 30° auf, die deutlich in Abbildung 4.9 zu erkennen sind. Mit einer kleinen Schichtdicke von $3,96\text{ }\mu\text{m}$ (vgl. Tabellen B.4) ist bei dieser Probe die relative Intensität der Substratreflexe stärker ausgeprägt.

Die Beugungsdiagramme der mikrowellengesinterten BST1150-Dickschichten sind in Abbildung B.8 dargestellt. Es fällt zunächst auf, dass die Intensitäten der Reflexe des

Al_2O_3 -Substrats in den 10h gesinterten Proben stark reduziert sind. Dies kann wahrscheinlich mit der erhöhten Dichte der 10h gesinterten Proben erklärt werden. Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls ist von der Dichte des zu untersuchenden Materials abhängig. Mit der zunehmenden Dichte wird die Eindringtiefe immer kleiner [93]. Im Fall von den 10h mikrowellengesinterten Schichten ist die Eindringtiefe aufgrund der zunehmenden Dichte so klein, dass das Al_2O_3 -Substrat trotz der kleinen Schichtdicke der 10h gesinterten Proben (vgl. Tabelle B.4) nicht vom Röntgenstrahl erreicht wird. Allerdings kann eine Reaktion zwischen Al_2O_3 und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ an der Grenzfläche nicht ausgeschlossen werden. In den Diffraktogrammen sind zwar keine Reflexe zu erkennen, die nicht dem $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und rhomboedrischen Al_2O_3 zugeordnet werden können. Allerdings kann aufgrund der geringen Eindringtiefe des Röntgenstrahls eine Fremdphasenbildung an der Grenzfläche nicht erfasst werden.

Die REM-Aufnahmen der Querschliffe von mikrowellengesinterten Dickschichten sind in Abbildung B.18 dargestellt. Ein Übergang Substrat-Schicht ist nahezu bei allen Schichten deutlich zu erkennen. Auffällig ist die Probe BST900-1200-10h-MW, die 10h bei 1200 °C gesintert wurde. Eine leichte Degradation der BST-Schicht ist sichtbar. Da das Diffraktogramm der Schicht (vgl. Abbildung 4.9) einige Reflexe zeigt, die nicht dem $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und Al_2O_3 zugeordnet werden können, lässt sich daraus schließen, dass eine Fremdphasenbildung und starke Interdiffusion in den mikrowellengesinterten Proben bereits bei einer Sintertemperatur von 1200 °C und einer Sinterzeit von 10h stattfindet. Die direkte Erhitzung des Keramikvolumens durch die Mikrowellen könnte hierbei für diese starke Fremdphasenbildung und Interdiffusion verantwortlich sein. Ein anderer Grund wäre, dass aufgrund der großen Temperaturgradienten in der Schicht und dem Substrat während des Mikrowellensinterns die Temperatur in der BST-Schicht nicht genau bestimmt werden kann. Die gemessenen T_1 und T_2 zeigen allein einen Temperaturunterschied von 20 K in der Haltezeit. Daher ist es möglich, dass die Temperatur in der BST-Schicht von den gemessenen Temperaturen leicht abweicht. Die Schichten sind tatsächlich bei einer höheren Temperatur gesintert worden.

4.2.2 Gefüge der undotierten Dickschichten

Das Gefüge der gesinterten Dickschichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Wie es im Kapitel 3.2.1 beschrieben ist, wurde eine Bildanalyse der REM-Aufnahmen der bei 1150 °C und bei 1200 °C gesinterten Proben mit geeigneten Vergrößerung durchgeführt, um die Korngröße der Dickschichten quasi quantitativ auszuwerten. Es ermöglicht sowohl einen Vergleich des Gefüges zwischen den mit unterschiedlichen Prozessparametern gesinterten undotierten Dickschichten, als auch einen Vergleich des Gefüges zwischen den dotierten und unterschiedlich dotierten Dickschichten.

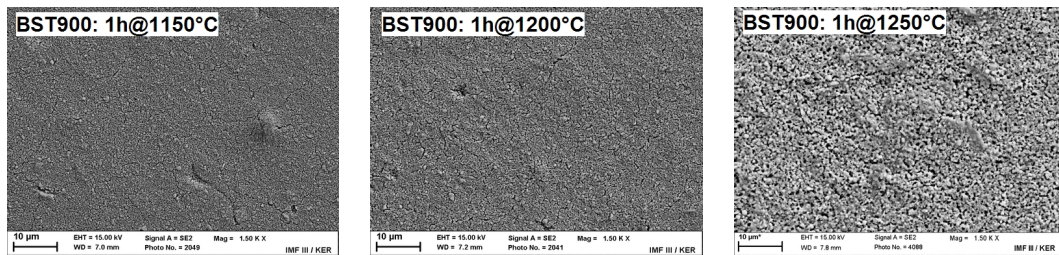


Bild 4.10: REM-Aufnahmen der 1h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST900-Dickschichten

Einfluss der Prozessführung auf die BST900-Proben

Konventionell gesinterte Dickschichten

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Morphologie der Dickschicht wurde untersucht. In Bilder 4.10 und B.12 sind die REM-Aufnahmen der konventionell gesinterten BST900-Dickschichten mit 1h bzw. 10h Sinterzeit in der Übersicht dargestellt. Die bei 1150 °C und 1200 °C gesinterten Proben zeigen eine homogene Oberfläche mit feinen Körnern und wenigen Rissen, während eine unebene Oberfläche mit einigen großen nadelförmigen Körnern bei der 1250 °C gesinterten Probe zu sehen ist. In Zusammenhang mit dem Röntgendiffraktogramm in Bild 4.7 könnten diese großen Körner, die sich deutlich von den üblichen Körnern unterscheiden, als die Fremdphasen interpretiert werden. Aufgrund der kleinen Schichtdicke dieser Proben von etwa 2 µm (vgl. Bild 4.8) konnten die Aluminiumkationen recht schnell vom Substrat in die BST-Dickschicht diffundieren und als Fremdphase bis zur Oberfläche vorbringen. Entgegengesetzt dazu diffundieren die Barium-, Strontium- und Titankationen sehr wahrscheinlich auch ins Substrat. Su et al. [7] berichten, dass die nadelförmige Körner in der auf Al_2O_3 -Substrat siebgedruckten BST-Dickschicht erst bei einer Sintertemperatur von 1300 °C auftreten. Infolge der verschiedenen Korngröße und Syntheseroute in der vorliegenden Arbeit treten die Fremdphasen hier wahrscheinlich bereits bei niedrigerer Temperatur auf.

Ein Vergleich der einzelnen Aufnahmen in höherer Vergrößerung in Abbildung 4.11 zeigt eine leichte Zunahme der Korngröße mit der steigenden Sintertemperatur für 1h und 10h Haltezeit. Zudem ist eine deutliche Abhängigkeit der Korngröße und der Porengröße von der Sinterzeit erkennbar. Bei den 1h gesinterten Proben ist das Kornwachstum zwischen der Sintertemperatur von 1150 °C und 1200 °C zwar nicht ausgeprägt, aber sind die Körner bei der höheren Sintertemperatur enger gepackt. Es führt daher zu großen Poren zwischen den Körnern. Bei der 10h gesinterten Probe ist neben dem Wachstum der Poren auch ein Kornwachstum mit steigender Sinterzeit deutlich erkennbar. Vergleicht man die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.11 vertikal, so fällt auf, dass bei der Sintertemperatur von 1200 °C die Verlängerung der Sinterzeit von 1h auf 10h

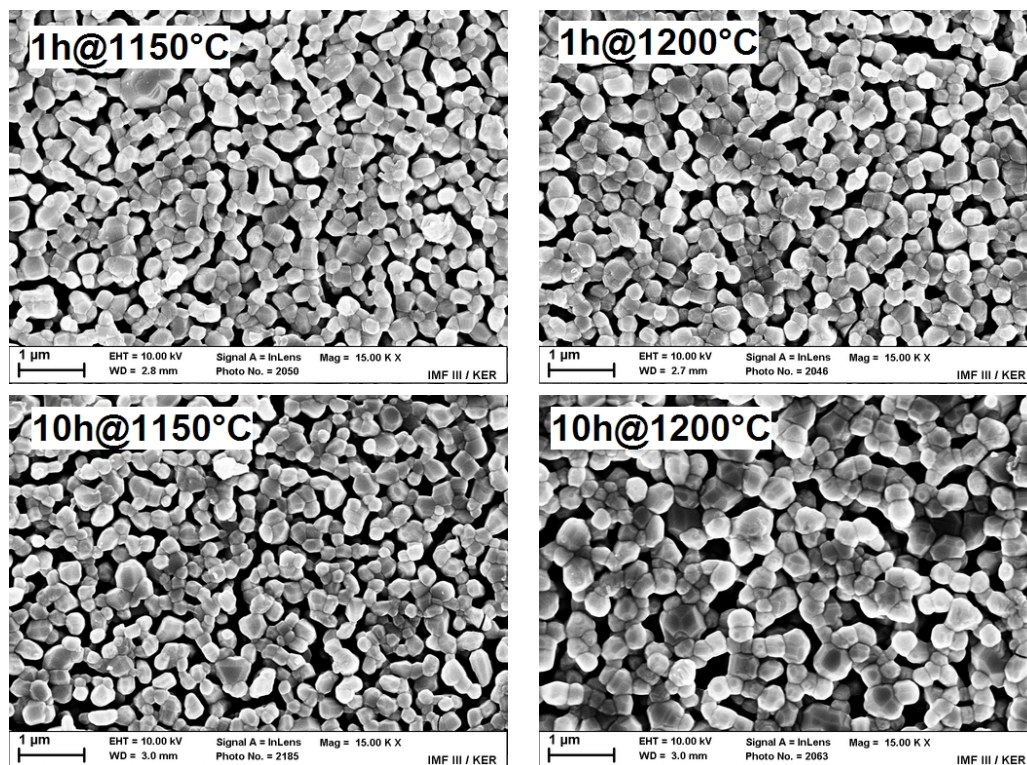


Bild 4.11: REM-Aufnahmen der bei 1150 °C und bei 1200 °C gesinterten BST900-
Proben für 1h bzw. 10h Sinterzeit

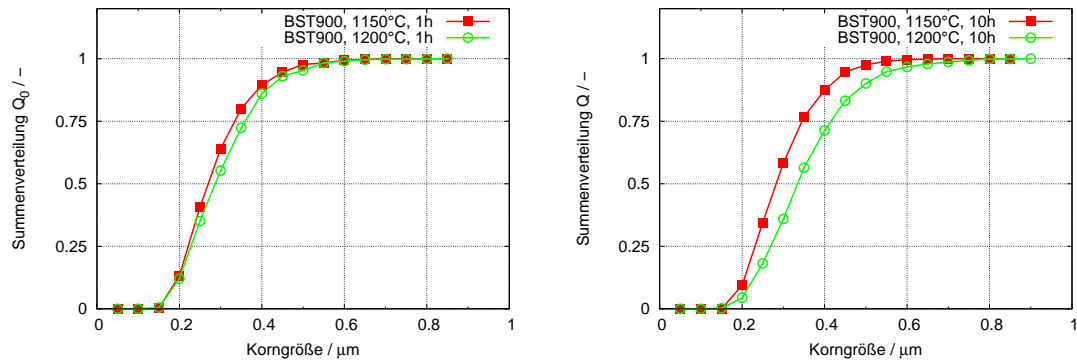


Bild 4.12: Summenverteilung der Korngröße der BST900-Proben für 1h bzw. 10h Sinterzeit

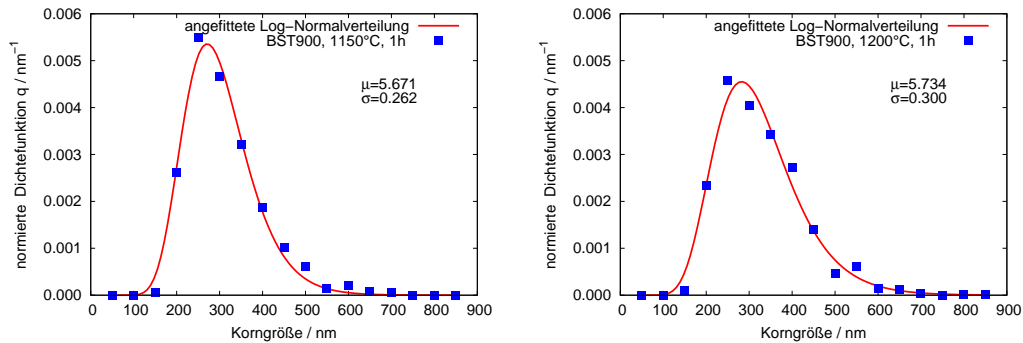


Bild 4.13: Normierte Dichtefunktion der gemessenen Korngrößenverteilungen und angefitteten Log-Normalverteilungen der 1h gesinterten BST900-Probe

einen stärkeren Einfluss als bei der Sintertemperatur von 1150 °C hat. Die Dickschicht BST1150-1200-10h zeigt die größten Körner und Poren.

Zur quantitativen Auswertung des Kornwachstums wurde die Korngrößenanalyse von REM-Aufnahmen für die bei 1150 °C und 1200 °C gesinterten Dickschichten ohne Fremdphasen durchgeführt. Die Vorgehensweise der Korngrößenanalyse mit Hilfe der Bildanalyse von REM-Aufnahmen ist in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Aus den Ergebnissen der Bildanalyse werden die Summenverteilungen erstellt. Abbildung 4.12 zeigt die Summenverteilungen der Korngrößen von gesinterten BST900-Dickschichten für 1h bzw. 10h Sinterzeit. Die Medianwerte d_{50} der Summenverteilung wurden von der entsprechenden Kurve abgelesen und in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Medianwerte und mittels Fitting ermittelte Parameter der Korngrößenverteilung bei BST900-Proben

Parameter	1h Sinterzeit		10h Sinterzeit	
	1150 °C	1200 °C	1150 °C	1200 °C
Medianwert d_{50}	0,27 μm	0,29 μm	0,28 μm	0,34 μm
D	0,30 μm	0,32 μm	0,32 μm	0,37 μm
σ_D	0,08 μm	0,10 μm	0,08 μm	0,11 μm

Anschließend wird die lineare Dichteverteilungskurve mit einer Dichtefunktion der Log-Normalverteilung angefitet. Die Dichtefunktion der Log-Normalverteilung ist wie folgt definiert:

$$f(D)dD = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left\{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}dD \quad (4.5)$$

wobei σ und μ die Standardabweichung bzw. der Mittelwert von $\ln D$ ist. Weiterhin kann die Standardabweichung σ_D bzw. der Mittelwert D der Log-Normalverteilung wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_D = e^{\mu + \sigma^2/2} (e^{\sigma^2} - 1)^{1/2} \quad (4.6)$$

$$D = e^{\mu + \sigma^2/2} \quad (4.7)$$

Die berechneten Mittelwerte D und Standardabweichungen σ_D für alle BST900-Proben sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Mit den mittleren Durchmessern lässt sich die Aussage treffen, dass die Variation der Sintertemperatur von 1150 °C bis 1200 °C für 1h Sinterzeit keinen signifikanten Einfluss auf die Korngrößenverteilung der gesinterten Dickschichten hat. Die Untersuchung zum Sinterverhalten der Presskörper hat schon gezeigt (vgl. Abbildung 4.6), dass die Sintertemperatur des undotierten BST oberhalb 1400 °C liegen sollte. Nahe bei 1200 °C befindet sich der Sinterprozess noch in dem Anfangsstadium des Festphasensinterns, wobei die Körner nicht schnell wachsen. Durch die Abhängigkeit der verschiedenen Sintermechanismen von der Aktivierung des Materialtransportes z.B. von den Diffusionskoeffizienten, besteht eine starke Abhängigkeit von der Temperatur [111]. In dieser Phase muss das Sintern lange gehalten werden, um ein Kornwachstum zu erzielen. Dies entspricht den 10h bei 1150 °C und 1200 °C gesinterten Dickschichten, die einen großen Unterschied der Korngröße aufweisen.

Der Vergleich der Medianwerte oder der D -Werte der Proben nach 1h und 10h Sinterzeit zeigt eine Zunahme der Korngröße mit steigender Haltezeit. Ebenso wird die Korngröße auch von der Sintertemperatur beeinflusst. Der d_{50} -Wert steigt lediglich von 0,27 μm auf 0,29 μm durch die Verlängerung der Haltezeit von einer Stunde auf zehn Stunden bei einer Sintertemperatur von 1150 °C. Im Gegensatz dazu nimmt die mittlere

Korngröße von 0,28 µm auf 0,34 µm bei der Sinter Temperatur von 1200°C mit steigen der Sinterzeit von 1h auf 10h zu. Die höhere Sinter Temperatur führt zu einem erhöhten Diffusionskoeffizient, wodurch eine lange Haltezeit sich auf das Kornwachstum mehr auswirkt.

In Bild 4.13 sind die Datenpunkte und angefitteten Kurven mit den Parametern σ und μ dargestellt. Wie üblichen bei fein gemahlten Partikeln z.B. in der Lack und Photoemulsion, folgen die Korndurchmesser in gesinterten Dickschichten der Log-Normalverteilungsfunktion [112]. Betrachtet man die Verteilungskurve von 1h-gesinterten BST900, so fällt auf, dass der Peak der Verteilungskurve für die Sinter Temperatur von 1200 °C breiter als der Peak bei einer Sinter Temperatur von 1150 °C ist. Dies ist ein Hinweis, dass die Sinterzeit von einer Stunde bei Erhöhung der Sinter Temperatur von 1150 °C auf 1200 °C kurz ist, sodass der Materialtransport zwischen den Körnern und dadurch das Kornwachstum begrenzt ist.

Noch empfindlicher als das messbare Kornwachstum hängt das Sinterhalswachstum vom Stofftransport ab. Zur Berechnung des Kornradius r und Sinterhalsradius x wird in der Literatur [113, 114, 115, 116, 117] die folgende Gleichung vorgeschlagen:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{F(T)}{r^m} t \quad (4.8)$$

Hier ist $F(T)$ eine Funktion der Temperatur und hängt von geometrischen und materialspezifischen Faktoren ab. Die genaue Beschreibung der Funktion $F(T)$ ist von dem einzelnen Diffusionsmechanismus abhängig. Beim Sintern von Keramik ohne flüssige Phase wie beim Sintern der BST-Dickschichten sind die Oberflächen-, die Grenzflächen- und die Volumendiffusion von Bedeutung. Bei den Sintermechanismen ist der Exponent n immer größer als der Exponent m . Ausgehend von der gleichen $F(T)$ -Funktion wächst der Sinterhalsradius x immer stärker als der Kornradius r mit steigender Sinterzeit.

Große Änderung der Porosität der Dickschicht durch die Erhöhung der Sinter Temperatur und Verlängerung der Sinterzeit im untersuchenden Bereich erscheint unwahrscheinlich. Anhand der Dilatometrie-Messungen (vgl. Abschnitt 4.1.5) befindet sich das Sintern der undotierten BST unterhalb von 1200 °C noch im Anfangsstadium. In diesem Stadium ändert sich zwar die Gestalt der Zwischenräume oder Poren, ihr Gesamtvolumen bleibt jedoch konstant [111]. Es tritt daher keine große Schwindung auf. Aus diesem Grund ist ebenfalls keine Änderung der Porosität in den REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.11) direkt zu erkennen.

Mikrowellengesinterte Dickschichten

Die REM-Aufnahmen der mikrowellengesinterten BST900-Dickschichten in 15.000-facher Vergrößerung sind in Bild 4.14 dargestellt. Aus dem Vergleich der einzelnen

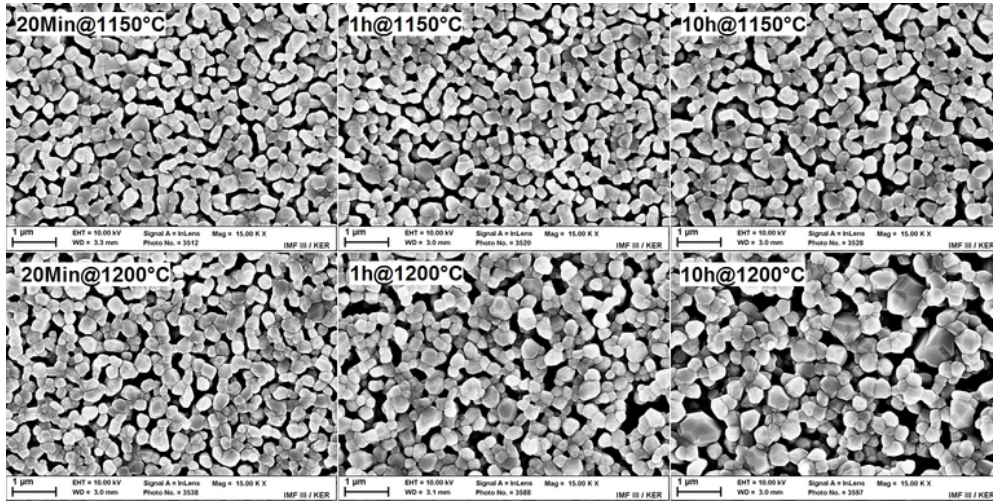


Bild 4.14: REM-Aufnahmen der mikrowellengesinterten BST900-Schichten

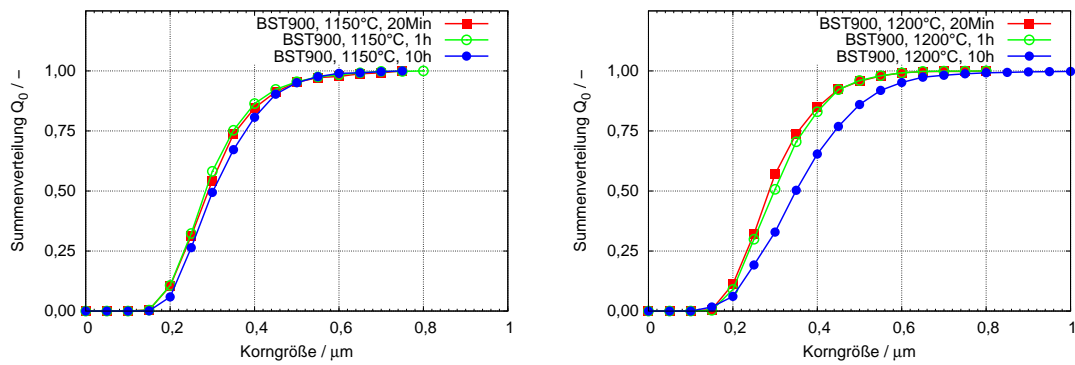


Bild 4.15: Summenverteilungen der Korngröße von mikrowellengesinterten BST900-Schichten

Tabelle 4.6: Vergleich der mittleren Korndurchmesser d_{50} bei BST900-Proben

Parameter	1150 °C		1200 °C	
	konventionell	Mikrowellen	konventionell	Mikrowellen
20Min	-	0,29 μm	-	0,28 μm
1h	0,27 μm	0,28 μm	0,29 μm	0,30 μm
10h	0,28 μm	0,30 μm	0,34 μm	0,35 μm

Aufnahme bei Sinter Temperatur von 1150 °C erkennt man einen geringen Einfluss der Sinterzeit auf die Morphologie der gesinterten Dickschichten. Bei der Sinter Temperatur von 1200 °C zeigt sich eine leichte Zunahme der Korngröße mit steigender Sinterzeit. Zudem liegen mehr kleiner Poren bei der Probe bei 20 Minuten Haltezeit vor. Die Anzahl der Poren nimmt mit der Sinterzeit ab, während ihre Größe zunimmt. Bei der Schicht BST900-1200-10h-MW sind dicht gepackte Körner und einige große Poren auf den REM-Aufnahmen zu erkennen.

Die Summenverteilungen der Korngröße von mikrowellengesinterten BST900-Dickschichten sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Bei der Sinter Temperatur von 1150 °C liegt nur ein leichter Unterschied in den Kurvenverläufen bei drei verschiedenen Sinterzeiten vor. Aufgrund der begrenzten Anzahl der ausgewerteten Körner wird dies nicht auf den Einfluss der Sinterzeit zurückgeführt. Bei der Sinter Temperatur von 1200 °C ist die Zunahme der Korngröße bei 10h Sinterzeit deutlich zu erkennen. Der d_{50} -Wert bei 1h Sinterzeit und 10h Sinterzeit beträgt 0,30 μm bzw. 0,35 μm . Wie bei den konventionell gesinterten Proben zeigt die Sinter Temperatur und Sinterzeit einen Einfluss auf das Kornwachstum der Dickschichten im untersuchten Bereich. Ein Einfluss der Sinterzeit auf das Kornwachstum ist erst ab einer bestimmten Temperatur zu erkennen. Unterhalb dieser Temperatur ist wahrscheinlich die Diffusion so klein, dass die Verlängerung der Sinterzeit keinen sichtbaren Effekt auf das Wachstum der Körner und Sinterhalse hat.

Vergleich der Sinterverfahren

Die mittleren Korngrößen d_{50} aller konventionell und mikrowellengesinterten Dickschichten sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Für die Sinterzeit von 1h und 10h bei der Sinter Temperatur von 1200 °C wurde eine Korngröße von 0,29 μm bzw. 0,34 μm (konventionell) im Vergleich zu 0,30 μm bzw. 0,35 μm (Mikrowellen) erzielt. Bei der gleichen Sinter Temperatur und Sinterzeit zeigen die mikrowellengesinterten Dickschichten lediglich eine geringe Zunahme von 0,1 μm in der Korngröße. Aufgrund der Breite der Verteilung und der Anzahl ausgewerteter Körner wird die kleine Zunahme der Korngröße nicht als ein Einfluss von Mikrowellenfeldern interpretiert. Die in der Literatur [64] beobachtete kleinere Korngröße beim Mikrowellensintern gegenüber dem konventionellen Sintern bei gleicher Sinter Temperatur und -zeit, konnte bei dieser Untersuchung an BST-Dickschichten nicht festgestellt werden.

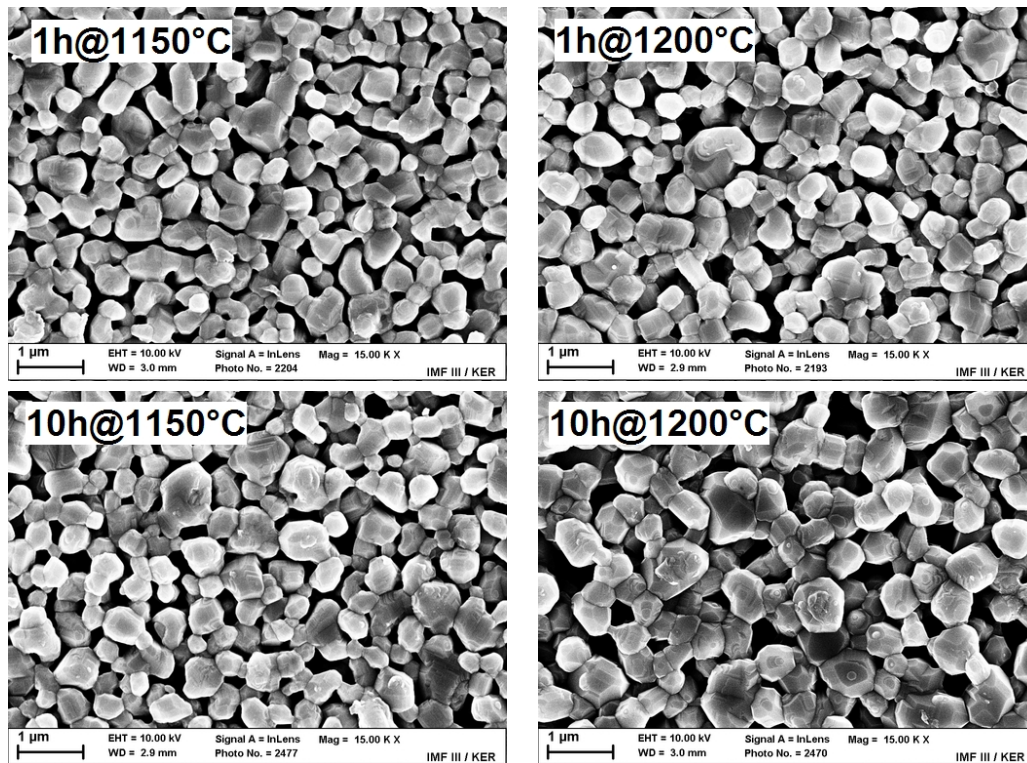


Bild 4.16: REM-Aufnahmen der bei 1150 °C und bei 1200 °C konventionell gesinterten BST1150-Proben bei 1h bzw. 10h Sinterzeit

Einfluss der Prozessführung auf die BST1150-Proben

Konventionell gesinterte Dickschichten

Der Einfluss der Sintertemperatur und -zeit auf das Gefüge der gesinterten BST1150-Dickschichten ist sehr ähnlich dem Einfluss auf das Gefüge der BST900-Dickschichten. Abbildung B.13 und B.14 zeigt das Gefüge der gesinterten Dickschichten bei 1h bzw. 10h Sinterzeit in einer Übersicht. Bei der Sintertemperatur von 1150 °C und 1200 °C wird eine glatte Oberfläche mit gleichmäßig verteilten Körnern beobachtet. Die Proben, die bei 1250 °C gesintert wurden, zeigen wie die BST900-Proben bei gleichen Prozessbedingungen eine inhomogene Oberfläche mit anderer Morphologie, die ebenfalls auf die Fremdphasenbildung zurückgeführt werden.

Abbildung 4.16 zeigt die Körner von gesinterten BST1150-Dickschichten in höherer Vergrößerung. Auf den REM-Aufnahmen wurde die Bildanalyse mit der gleichen Prozedur wie bei BST900-Proben durchgeführt. Die Datenpunkte der Dichteverteilung und die mit Dichtefunktion angefütteten Kurven sind in Abbildung B.24 und B.26 dargestellt. Die d_{50} -Werte der Summenverteilung, die berechneten Mittelwerte D und Standardabweichungen σ_D sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7: Medianwerte und mittels Fitting ermittelte Parameter der Korngrößenverteilung bei BST1150-Proben

Parameter	1h Sinterzeit		10h Sinterzeit	
	1150 °C	1200 °C	1150 °C	1200 °C
Medianwert d_{50}	0,41 μm	0,41 μm	0,43 μm	0,52 μm
D	0,47 μm	0,47 μm	0,47 μm	0,59 μm
σ_D	0,18 μm	0,18 μm	0,22 μm	0,23 μm

Die Ergebnisse der Bildanalyse zeigen, dass die Erhöhung der Sintertemperatur von 1150 °C auf 1200 °C für 1h Sinterzeit keinen Einfluss auf das Kornwachstum der Dickschichten hat. Der d_{50} und der mittlere Durchmesser D der beiden Proben hat den gleichen Wert von 0,41 μm bzw. 0,47 μm . Bei der Sintertemperatur von 1150 °C ist eine leichte Zunahme der d_{50} -Werte von 0,41 μm auf 0,43 μm für 10h gesinterten Dickschichten zu sehen. Wie bei den BST900-Proben zeigt die Dickschicht BST1150-1200-10h auch die größten Körner. Mit den Ergebnissen der Korngrößenanalyse kommt es zur Schlussfolgerung, dass der Sinterprozess bei niedriger Temperatur, wo der Stofftransport durch die Kinetik gehemmt wird, nicht stark durch die Haltezeit beeinflusst werden kann. Dies erklärt die Unabhängigkeit der Korngröße von der Haltezeit bei einer Sintertemperatur von 1150 °C. Des Weiteren haben die größeren Primärpartikel im BST1150-Pulver auch einen Einfluss auf das Kornwachstum beim Sintern. Das für die Dickschichtherstellung verwendete BST1150-Pulver wurde bereits bei 1150 °C kalziniert, so dass das Wachstum der Primärpartikeln teilweise abgeschlossen ist. Bei dem Sintern bei gleicher Temperatur kann die Oberflächendiffusion aufgrund der vorliegenden, relativ kleinen spezifischen Oberfläche nicht aktiviert werden.

Mikrowellengesinterte Dickschichten

In Bild 4.17 sind die REM-Aufnahmen der mikrowellengesinterten BST1150-Dickschichten in 15.000-facher Vergrößerung dargestellt. Bei der Sintertemperatur von 1150 °C ist ebenfalls kein Einfluss der Sinterzeit auf die Morphologie der gesinterten Dickschichten in den REM-Aufnahmen zu erkennen. Bei der Sintertemperatur von 1200 °C unterscheidet sich die Morphologie der 20 Min und 1h gesinterten Schichten auch nicht deutlich. Demgegenüber ist das Kornwachstum und die Verdichtung bei der 10h bei 1200 °C gesinterten Schicht deutlich ausgeprägt.

Die Summenverteilungen der Korngröße von mikrowellengesinterten BST1150-Dickschichten sind in Abbildung B.27 dargestellt. Für eine Sinterzeit von 20 Min, 1h und 10h bei der Sintertemperatur von 1150 °C beträgt die mittlere Korngröße d_{50} der Schicht nach der quantitativen Auswertung 0,38 μm , 0,40 μm bzw. 0,42 μm im Vergleich zu 0,46 μm , 0,45 μm bzw. 0,50 μm bei der Sintertemperatur von 1200 °C. Hierbei scheint die Sintertemperatur mehr Einfluss auf das Kornwachstum zu haben. Die Erhöhung der Sin-

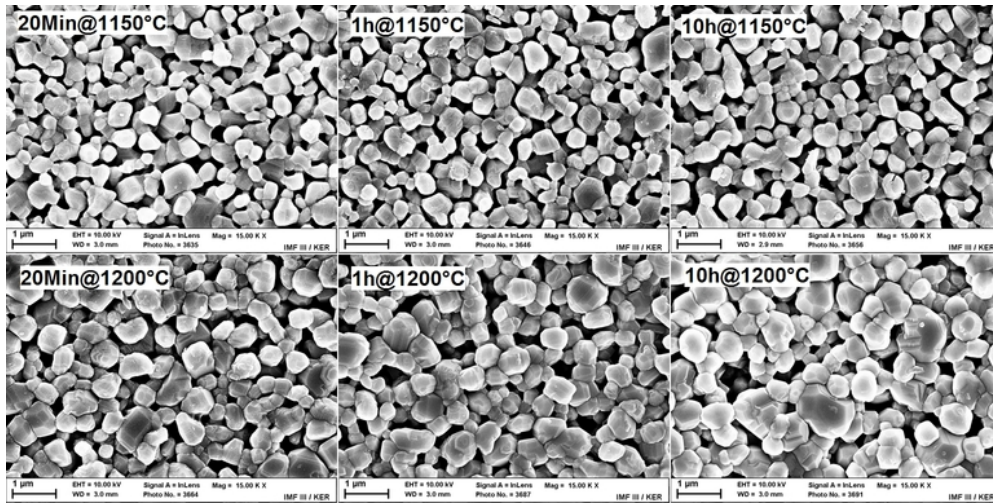


Bild 4.17: REM-Aufnahmen der mikrowellengesinterten BST1150-Schichten

Tabelle 4.8: Vergleich der mittleren Korndurchmesser d_{50} bei BST1150-Proben

Parameter	1150 °C		1200 °C	
	konventionell	Mikrowellen	konventionell	Mikrowellen
20Min	-	0,38 μm	-	0,46 μm
1h	0,41 μm	0,40 μm	0,41 μm	0,45 μm
10h	0,43 μm	0,42 μm	0,52 μm	0,50 μm

tertemperatur von 1150 °C auf 1200 °C führt zu einer Erhöhung des Korndurchmessers je nach Sinterzeit von 0,5 bis 0,8 μm . Durch den Einfluss der beiden Prozessparameter zeigt die Schicht BST1150-1200-10h-MW die größten Körner mit einem d_{50} -Wert von 0,50 μm . Dies stellt gegenüber den kleinsten Körnern mit einem d_{50} -Wert von 0,38 μm bei einer Sintertemperatur von 1150 °C und eine Sinterzeit von 20Min ein klares Kornwachstums dar.

Vergleich der Sinterverfahren

Die Medianwerte der Korngrößenverteilung aller BST1150-Schichten sind im Tabelle 4.8 zusammengefasst. Ein großen Unterschied in Korngröße kann nur bei der Sinter-temperatur von 1200 °C und der Sinterzeit von 1h beobachtet werden. Die Schichten BST1150-1200-20Min-MW und BST1150-1200-1h-MW zeigen einen d_{50} -Wert von 0,46 μm bzw. 0,45 μm im Vergleich zu 0,41 μm von der konventionell gesinterten Schicht BST1150-1200-1h. Ein verstärktes Kornwachstum beim Mikrowellensintern bei kürzerer Sinterzeit gegenüber dem konventionellen Sintern ist bei dieser Temperatur deutlich zu erkennen. Der Effekt erscheint auch mehr ausgeprägt bei den BST1150-Schichten. Birnboim et al. [72] haben über eine Verstärkung des elektrischen Felds

im Bereich des Sinterhalses zwischen den keramischen Körnern während des Mikrowellensinterns berichtet. Beim größeren Korn-Sinterhals-Verhältnis von BST1150-Körnern könnte die Feldstärke im Bereich des Sinterhalses viel höher als die Feldstärke beim kleinerem Korn-Sinterhals-Verhältnis von BST900-Körnern sein. Da die Stoffübertragung während des Sinterns überwiegend im Bereich des Sinterhalses stattfindet, wird das Kornwachstum in BST1150-Schichten durch das Mikrowellenfeld mehr unterstützt. Dies führt zu den größeren Körnern in mikrowellengesinterten BST1150-Schichten bei kürzerer Sinterzeit gegenüber den konventionellen gesinterten. Mit steigender Sinterzeit wird der Sinterhals immer größer und verliert langsam die durch die Morphologie bedingte Überhöhung des elektrischen Felds. Deshalb kann sehr wahrscheinlich das verstärkte Kornwachstum bei 10h gesinterten Schichten nicht beobachtet werden. Bei der Sintertemperatur von 1150 °C tritt dieser Effekt nicht auf. Es erscheint wahrscheinlich, dass die mikrowellengestützte Stoffübertragung erst bei einer höheren Temperatur aktiviert werden kann. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass beim Mikrowellensintern die gemessene Temperatur von der tatsächlichen Temperatur in der Schicht intern abweicht, sodass die Sintertemperatur von den beiden Sinterverfahren nicht miteinander verglichen werden kann. Dies wurde bereits bei der Diskussion der Phasenbildung in Abschnitt 4.2.1 erwähnt.

Vergleich der BST900- und BST1150-Proben

Die mittleren Korngrößen d_{50} -Werte der gesinterten BST900- und BST1150-Dickschichten sind gegen die Sintertemperatur in Abbildung 4.18 aufgetragen. Die BST900-Schichten sind rot bzw. die BST1150-Schichten grün gekennzeichnet. Zusätzlich steht das Quadrat-Symbol für mikrowellengesinterte Proben und das Kreis-Symbol für konventionell gesinterte Proben. Aus der Grafik erkennt man zunächst, dass die BST1150-Proben unabhängig von der Sintertemperatur und -zeit sowie von dem Sinterverfahren einen größeren d_{50} -Wert im Vergleich zu BST900-Proben zeigen. Der Unterschied der mittleren Korngröße der gesinterten BST900- und BST1150-Probe kann sicherlich auf die Größe der Primärpartikel in den Ausgangspulvern zurückgeführt werden. Die spezifischen Oberflächen und REM-Aufnahmen des BST900- und BST1150-Pulvers in Tabelle 4.4 bzw. in Abbildung 4.5 zeigen, dass die hohe Kalzinationstemperatur zu großen Primärpartikeln und kleiner spezifischen Oberfläche des ungemahlten BST-Pulvers führt. Das BST1150-Pulver konnte aufgrund der großen Primärpartikel und harten Agglomeraten beim Mahlen nicht effektiv zerkleinert werden, während sich das BST900-Pulver mit den kleinen Primärteilchen auch mit der effektiven Attritormühle beim Mahlen leicht zerstören lässt. Durch das Dispergieren bei der Pastenpräparation mit Dispergator und Lösungsmittel wird sowohl das feine BST900-Pulver als auch das grobe BST1150-Pulver mit einer geringen Gründichte auf das Substrat siebgedruckt. Daher ist die Korngrenzendiffusion, die für das Kornwachstum entscheidend ist, beim Sintern der Dickschichten aufgrund der wenigen Kontaktflächen zwischen den Kör-

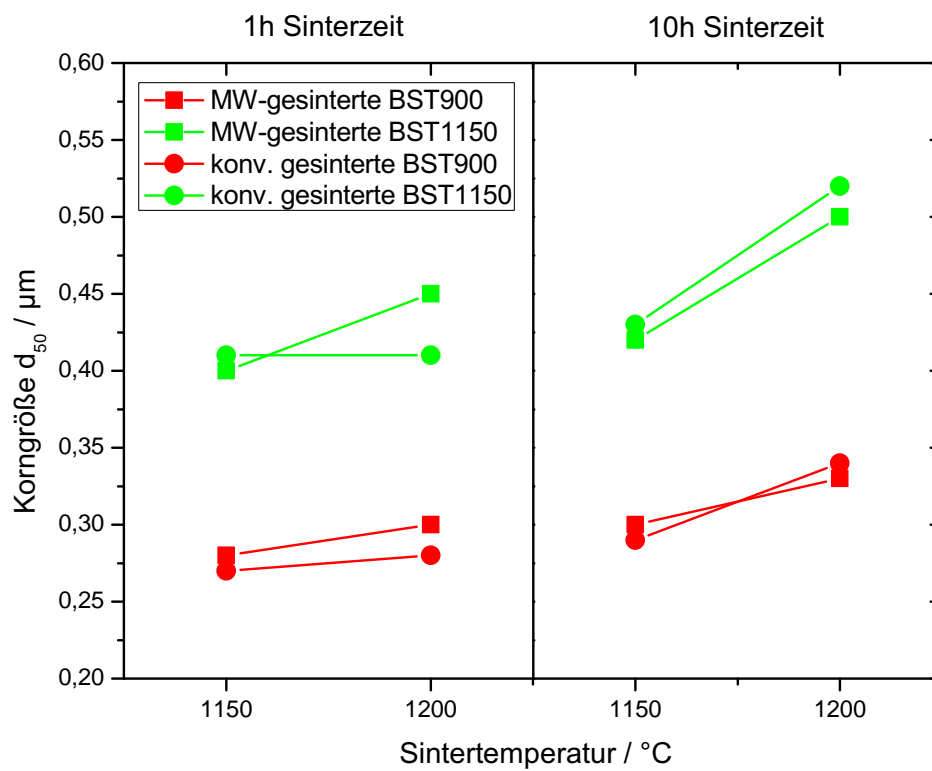


Bild 4.18: Vergleich der Korngröße d_{50} der BST900- und BST1150-Proben

nern unterdrückt. Dies führt dazu, dass die Kalzinationstemperatur des Precursors den Haupteinflussfaktor auf die Korngröße der Dickschicht darstellt.

Der Einfluss der thermischen Prozessführung auf das Gefüge der gesinterten Dickschichten lässt sich wie folgt zusammenfassen: Die Korngröße des Ausgangspulvers, die durch die Kalzinationstemperatur eingestellt werden kann, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Korngröße der gesinterten Dickschichten. Bei den Dickschichten mit gleichem Ausgangspulver spielt sowohl die Sinter Temperatur als auch die Sinterzeit eine wichtige Rolle. Bei 1h Sinterzeit hat die Erhöhung der Sinter Temperatur von 1150 °C auf 1200 °C keinen signifikanten Einfluss auf das Gefüge der gesinterten Dickschichten, während die bei 1200 °C gesinterten Dickschichten für 10h Sinterzeit eine deutliche Zunahme der Korngröße im Vergleich zu den bei 1150 °C gesinterten Proben zeigen. Zudem ist der Einfluss des Mikrowellenfelds auf das Kornwachstum bei Probe BST1150-1200-1h-MW aufgrund ihres relativ großen Korn-Sinterhals-Verhältnisses deutlich zu erkennen.

Weiterhin wird ein Zusammenhang zwischen der Korngröße und den dielektrischen Eigenschaften der Dickschichten erwartet.

4.2.3 Dielektrische Eigenschaften der undotierten Dickschichten

Die dielektrischen Eigenschaften der gesinterten Dickschichten wurde nach in 3.2.2 beschriebener Methode bestimmt. Um den Einfluss der Prozessführung auf die dielektrischen Kenngrößen besser zu erkennen und zu beurteilen, wird zunächst auf die konventionell gesinterten Dickschichten eingegangen. Anschließend werden die dielektrischen Eigenschaften der mikrowellengesinterten Schichten aufgeführt, wobei auch ein Vergleich zwischen den mikrowellengesinterten und konventionell gesinterten Schichten erfolgt.

Konventionell gesinterte Dickschichten

Permittivität

Abbildung 4.19 und B.29 zeigt die Permittivitäten der gesinterten BST900- bzw. BST-1150-Dickschichten in ungesteuertem Zustand in Abhängigkeit von der Frequenz. Jede Kurve repräsentiert den Mittelwert der Permittivität von allen gemessenen Leitungen. Die Messkurven einzelner Leitungen sind im Anhang B.12 dargestellt.

Unterhalb von 10 GHz zeigen alle Messungen Resonanzerscheinungen des Messaufbaus. Aus diesem Grund werden die Daten unterhalb von 10 GHz nicht gezeigt.

Die Permittivitäten der unterschiedlich gesinterten Dickschichten zeigen nur eine geringe Abnahme mit steigender Frequenz bis 40 GHz. Wie aus der Literatur [5, 97]

4.2 Einfluss der thermischen Prozessführung auf undotierte Dickschichten

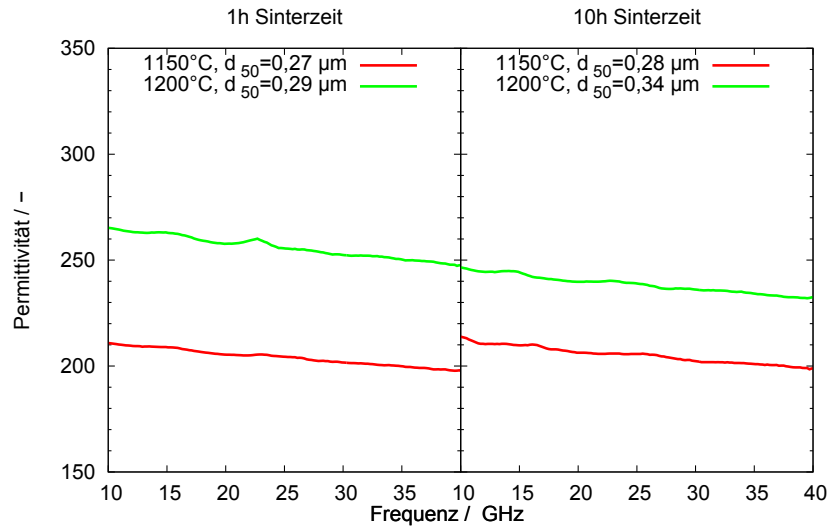


Bild 4.19: Relative Permittivität der gesinterten BST900-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz

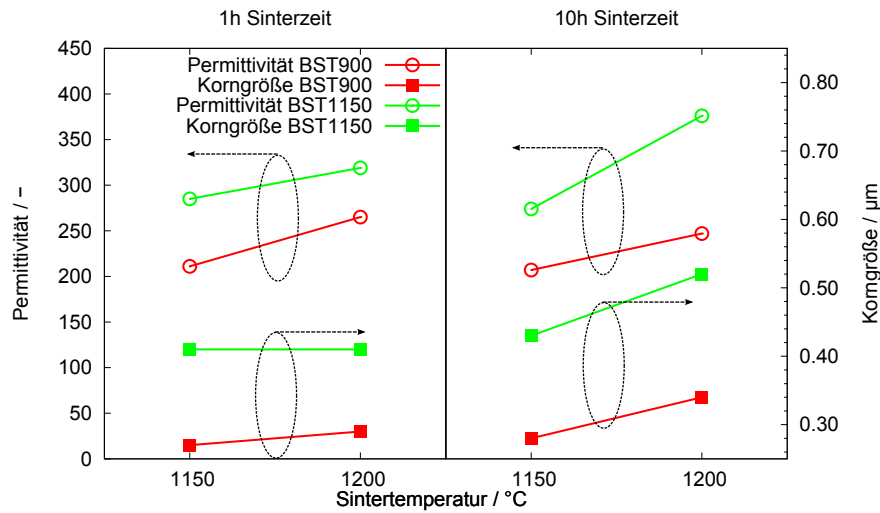


Bild 4.20: Relative Permittivität ($f=10\text{ GHz}$ und $E=0\text{ V}/\mu\text{m}$) und mittlere Korngröße d_{50} der gesinterten Dickschichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

bekannt ist, tritt die Relaxationserscheinung, die einen starken Abfall der Permittivität mit steigender Frequenz hervorrufen kann, bei diesem Frequenzbereich nicht auf. Die relative Permittivität nimmt mit der Sintertemperatur von 1150 °C bis 1200 °C sowohl bei BST900-Proben als auch bei BST1150-Proben zu.

In Abbildung 4.20 sind die Permittivitäten aller konventionell gesinterten Dickschichten auf der ersten y-Achse und die Korngröße auf der zweiten y-Achse gegen die Sintertemperatur aufgetragen. Weil die Permittivität oberhalb 10 GHz nahezu eine Unabhängigkeit von der Frequenz aufweist, wird hier die Permittivität bei 10 GHz im ungesteuerten Zustand als Anhaltspunkt genommen. Bei den 1h gesinterten BST900-Proben zeigt die Permittivität und die Korngröße der Dickschicht (*roter Kreis bzw. rotes Quadrat links*) eine leichte Zunahme mit der Erhöhung der Sintertemperatur von 1150 °C auf 1200 °C. Die ermittelte Korngröße der 1h gesinterten BST1150-Probe (*grünes Quadrat links*) ändert sich zwar bei den beiden Sintertemperaturen nicht, aber die Permittivität dieser Probe (*grüner Kreis links*) zeigt einen leichten Anstieg mit zunehmender Sintertemperatur. Die Korngröße und die Permittivität aller 10h gesinterten Dickschichten nehmen hingegen mit steigender Temperatur gleichzeitig zu. Außerdem zeigen die mit Grün gekennzeichneten BST1150-Proben über den gesamten untersuchten Bereich deutlich höhere Permittivitäten gegenüber den mit rot gekennzeichneten BST900-Proben. Die vorliegenden Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Permittivität der gesinterten, nahezu phasenreinen Dickschichten, tendenziell mit steigender Korngröße zunimmt. Allerdings kann die Variation der Permittivität der Dickschichten nicht allein auf die Korngröße zurückgeführt werden, da neben der Korngröße auch die Porosität der Schicht einen großen Einfluss auf die Permittivität hat.

Der Zusammenhang zwischen der Permittivität einer porösen Schicht $\epsilon_{r,Dickschicht}$ und der Permittivität des Materials $\epsilon_{r,BST}$ kann mit Hilfe der Bruggemann-Formel wie folgt beschrieben werden.

$$\epsilon_{r,BST} = \frac{\epsilon_{r,Dickschicht}}{1 - 1,5 \cdot P} \quad (4.9)$$

Diese vereinfachte Formel gilt streng genommen nur für kleine Porositäten, allerdings belegen Untersuchungen an PZT von Wersing et al. [118], dass die vereinfachte Bruggemann-Formel auch für Porositäten von bis zu 60% eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten liefert. Werden für die Dickschichten Porositäten von $30 \pm 5\%$ angenommen, so kann die Permittivität des Materials $\epsilon_{r,BST}$ aus der gemessenen Permittivität der Dickschicht $\epsilon_{r,Dickschicht}$ für jede Probe berechnet werden. Die berechneten $\epsilon_{r,BST}$ und die gemessenen Permittivitäten sind in Abbildung 4.21 in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Einerseits ist eine tendenzielle Abhängigkeit der Permittivität $\epsilon_{r,Dickschicht}$ von der Korngröße (d_{50} -Wert) zu erkennen. Andererseits deuten die breit gestreuten Permittivitäten $\epsilon_{r,BST}$ aber auch darauf hin, dass die Variation der Porosität von $\pm 5\%$ das Resultat der Berechnung drastisch beeinflusst. Daher kann der Einfluss der Korngrößenzunahme infolge erhöhter Sintertemperatur und verlänger-

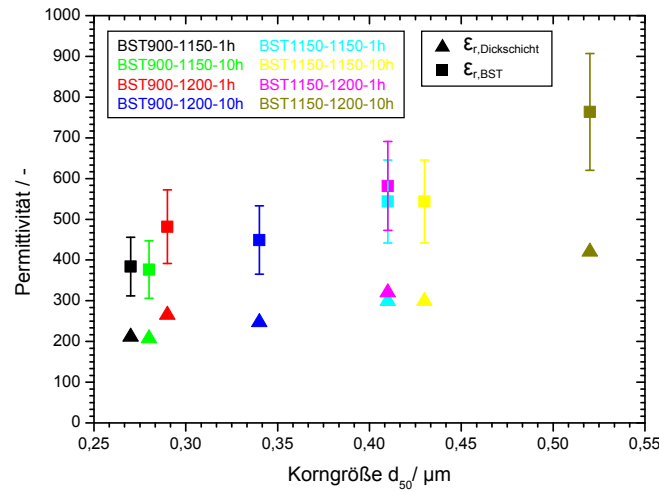


Bild 4.21: Permittivität der konventionell gesinterten Dickschichten $\epsilon_{r,Dickschicht}$ und berechnete Permittivität des Materials $\epsilon_{r,BST}$ in Abhängigkeit von der Korngröße d_{50}

ter Sinterzeit in den gesinterten BST900- oder BST1150-Schichten auf die Permittivität $\epsilon_{r,BST}$ ohne genaue Bestimmung der Porosität nicht eindeutig interpretiert werden.

Allerdings wird die Korngrößenabhängigkeit der Permittivität in BST- und BT-Keramik bereits in der Literatur [55, 56] beschrieben. McNeal et al. [55] und Zhang et al. [56] berichten, dass die Permittivität der BaTiO_3 - bzw. $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Keramik bei einer Korngröße von ca. $2 \mu\text{m}$ ein Maximum erreicht. Unterhalb dieses Werts nimmt die Permittivität der Probe stetig mit abnehmender Korngröße ab. Dies entspricht der in Abbildung 4.21 dargestellten Korngrößenabhängigkeit der Permittivität bei vergleichbarer Porosität.

Dielektrischer Verlust

Abbildung 4.22 und B.30 stellen die frequenzabhängigen dielektrischen Verluste der gesinterten BST900- bzw. BST1150-Dickschichten in ungesteuertem Zustand dar, wobei der Messwert des dielektrischen Verlusts leicht mit der steigenden Frequenz zunimmt. Im Gegensatz zur Permittivität (Abbildungen 4.20 und 4.21) zeigen die dielektrischen Verluste keine deutliche Abhängigkeit von der Korngröße der Dickschicht. Die dielektrischen Verluste der Proben bei den Sintertemperaturen von 1150°C und 1200°C in beiden Probeklassen unterscheiden sich kaum, trotz der sehr unterschiedlichen Korngröße. Dies deutet darauf hin, dass die Korngröße und die Kristallinität einen geringen Einfluss auf den dielektrischen Verlust hat.

Abbildung 4.23 stellt den feldstärkeabhängigen Verlauf des Verlustfaktors bei 30GHz dar. Sowohl die BST900-Schichten als auch die BST1150-Schichten zeigen eine deutliche Abnahme des Verlusts mit steigender Feldstärke. Die Erscheinung des dielektri-

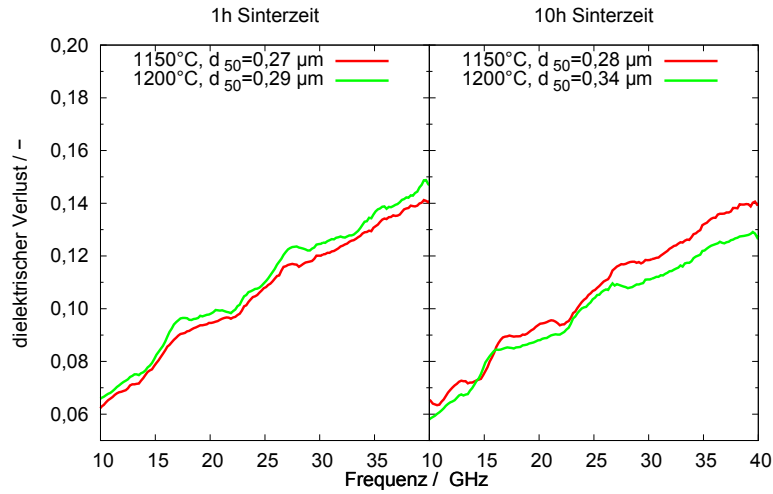


Bild 4.22: Dielektrischer Verlust der gesinterten BST900-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz

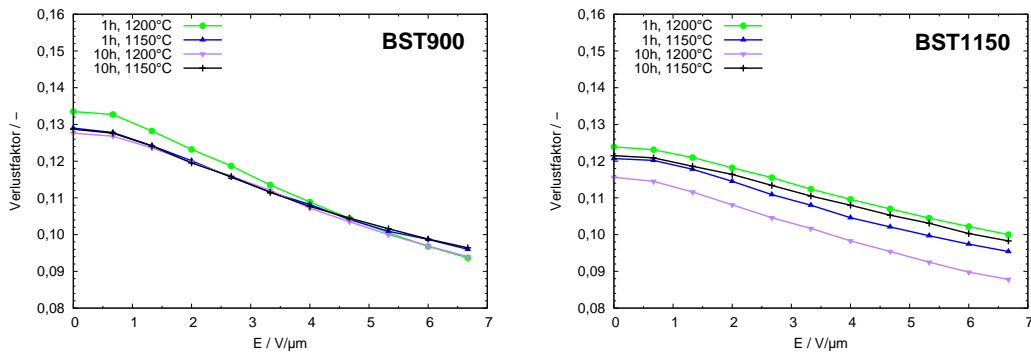


Bild 4.23: Feldstärkeabhängiger Verlust der konventionell gesinterten Dickschichten bei 30 GHz

schen Verlusts im Mikrowellenbereich kann als Überlagerung einiger Verlustmechanismen betrachtet werden, die bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert wurde. In den Keramiken und Dickschichten ist der Verlust $\tan \delta_{cd}$ dominant [21]. Nach der Gleichung 2.15 ist $\tan \delta_{cd}$ proportional zur der Permittivität, der Defektekonzentration n_d und der effektiven Ladung des Defekts Z . Ausgegangen von konstanten Werte für n_d und Z in allen konventionell gesinterten Schichten spielt nur die feldstärkeabhängige Permittivität eine Rolle. Mit zunehmender Feldstärke nimmt die Permittivität und daher der Verlust ab. Dieses Ergebnis stimmt ziemlich gut mit einem simulierten Verlauf des Verlusts in BST-Dünnschicht von Vendik[20] überein. Der feldstärkeabhängige Verlust wird weitergehend im nachfolgenden Kapitel mit den dotierten Schichten diskutiert.

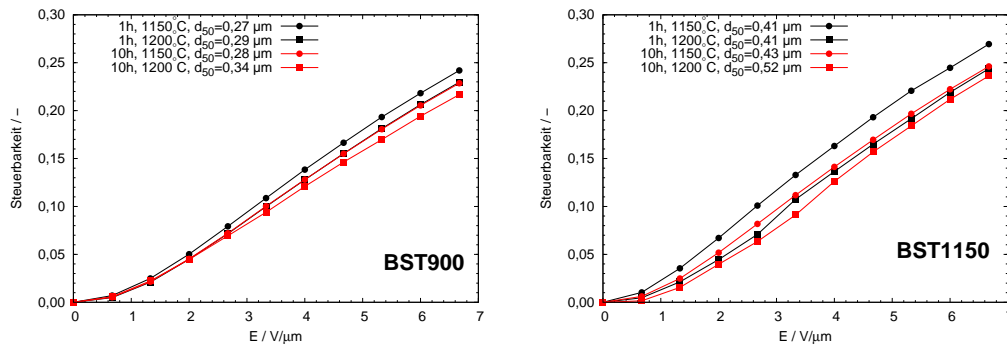


Bild 4.24: Dielektrische Steuerbarkeit in Abhängigkeit von der Steuerfeldstärke E bei $f=10$ GHz

Steuerbarkeit

Bei der Auswertung der dielektrischen Steuerbarkeiten wurden die Koplanarleitungen mit einer Schlitzweite von $15 \mu\text{m}$ zum Vergleich der Prozesseinflüsse auf die Schichten ausgewählt. Da die höchste zugelassene Gleichspannung für den verwendeten Bias-Tee auf 100 V beschränkt ist, beträgt die maximale effektive Steuerfeldstärke $E = U/s$ lediglich $6,67 \text{ V}/\mu\text{m}$ bei den Leitungen mit Schlitzweite s von $15 \mu\text{m}$. Hier muss noch erwähnt werden, dass die verwendete Steuerfeldstärke E und Steuerbarkeit nur eine effektive Größe ist. Aufgrund der planaren Struktur der Leitung ist die Verteilung des elektrischen und magnetischen Felds in der Dickschicht nicht homogen. Die orts aufgelöste Feldstärke E führt dazu, dass die Permittivität $\epsilon_r(E)$ der Dickschicht an verschiedenen Stellen unterschiedlich ausgesteuert wird. Deshalb entspricht die mit konformen Abbildungen extrahierte Steuerbarkeit nicht der Steuerbarkeit des Materials, sondern einer effektiven Größe, die stark von der Geometrie des Bauteils z.B. die Schlitzweite abhängig ist. Aus diesem Grund ist nur ein Vergleich der Steuerbarkeit zwischen den gleichen Bauteilgeometrien sinnvoll.

In Abbildung 4.24 sind die dielektrischen Steuerbarkeiten unterschiedlich gesinteter BST900- und BST1150-Proben bei 10 GHz in Abhängigkeit von der Steuerfeldstärke dargestellt. Weil die Permittivität der Schicht eine kleine Abhängigkeit von der Frequenz im zu untersuchenden Bereich hat, beeinflusst die Frequenz die Steuerbarkeit nach ihrer Definition in Gleichung 2.10 ebenfalls geringfügig. Im Vergleich zu der Frequenz hat die Steuerfeldstärke einen großen Einfluss auf die Permittivität d.h. dass die Steuerbarkeit aller Proben mit der steigenden Feldstärke zunimmt.

Tabelle 4.9 zeigt die mittleren Korngrößen und die dielektrischen Eigenschaften als Bezugspunkte für alle undotierten Proben zum Vergleich. Bei den vorliegenden Daten ist keine Abhängigkeit der Steuerbarkeit von der Permittivität oder von der Korngröße zu erkennen. Zum einen hat die Schicht mit größerer Permittivität nicht unbedingt eine höhere Steuerbarkeit. Der Fall entspricht der 1h bei 1200°C gesinterten BST900-

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Korngröße und der dielektrischen Eigenschaften aller Proben. Die relative Permittivität ϵ_r und der dielektrische Verlust $\tan \delta$ bezieht sich auf den Messwert bei $f=10$ GHz und $E=0$ V/ μm . Die dielektrische Steuerbarkeit τ bezieht sich auf den Messwert bei $f=10$ GHz und $E=6,67$ V/ μm .

Pulveransatz	T_{Sintern}	t_{Sinter}	$d_{50} / \mu\text{m}$	ϵ_r	$\tan \delta$	τ
BST900	1150 °C	1h	0,27	211	0,0616	0,242
BST900	1200 °C	1h	0,29	265	0,0655	0,230
BST900	1150 °C	10h	0,28	207	0,0657	0,229
BST900	1200 °C	10h	0,34	247	0,0576	0,217
BST1150	1150 °C	1h	0,41	285	0,0728	0,269
BST1150	1200 °C	1h	0,41	319	0,0739	0,244
BST1150	1150 °C	10h	0,43	274	0,0747	0,246
BST1150	1200 °C	10h	0,52	376	0,0759	0,236

Schicht, die eine größte Permittivität von 265 in dieser Probeklasse aufweist. Aber eine Steuerbarkeit von 0,230 bei dieser Schicht ist niedriger als die Steuerbarkeit der 1h bei 1150 °C gesinterten Schicht, die lediglich eine Permittivität von 211 zeigt. Zum anderen zeigt die Korngröße der Schicht ebenfalls keinen deutlichen Einfluss auf die Steuerbarkeit. Z.B. Die 1h gesinterten BST1150-Schichten haben trotz einer gleichen Korngröße sehr unterschiedliche Steuerbarkeiten.

Aus der Definition der Steuerbarkeit und der Bruggemann-Formel (vgl. Gleichung 2.10 bzw. 2.21) kann der Zusammenhang zwischen der Steuerbarkeit τ , Permittivität der Dickschicht $\epsilon_{r,Dickschicht}$, Permittivität des Materials $\epsilon_{r,BST}$ und Porosität P wie folgt abgeleitet werden:

$$\begin{aligned}
\tau(E) &= \frac{\epsilon_{r,Dickschicht}(E=0) - \epsilon_{r,Dickschicht}(E)}{\epsilon_{r,Dickschicht}(E=0)} \\
&= \frac{\epsilon_{r,BST}(E=0)(1-1,5P) - \epsilon_{r,BST}(E)(1-1,5P)}{\epsilon_{r,BST}(E=0)(1-1,5P)} \\
&= \frac{\epsilon_{r,BST}(E=0) - \epsilon_{r,BST}(E)}{\epsilon_{r,BST}(E=0)}
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Gleichung 4.10 weist deutlich auf eine Unabhängigkeit der Steuerbarkeit von der Porosität hin. Daher muss ein anderer Effekt existieren, der sich neben der Permittivität, Korngröße und Porosität auf die Steuerbarkeit der Schicht auswirkt.

Giere et al. [6, 85] haben schon darauf hingewiesen, dass unter Annahme von gleicher Materialsteuerbarkeit das Gefüge der BST-Dickschicht einen erheblichen Einfluss auf die effektive Steuerbarkeit hat. Nach der NL3D-FDTD-Simulation mit einem stark

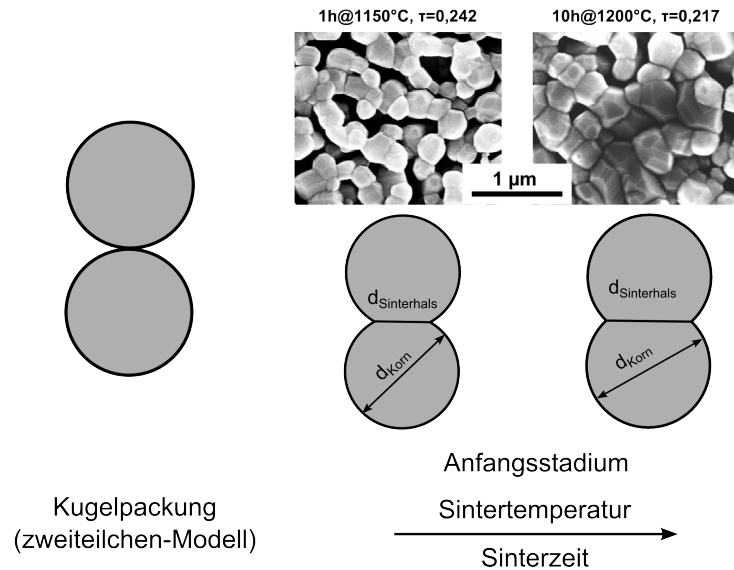
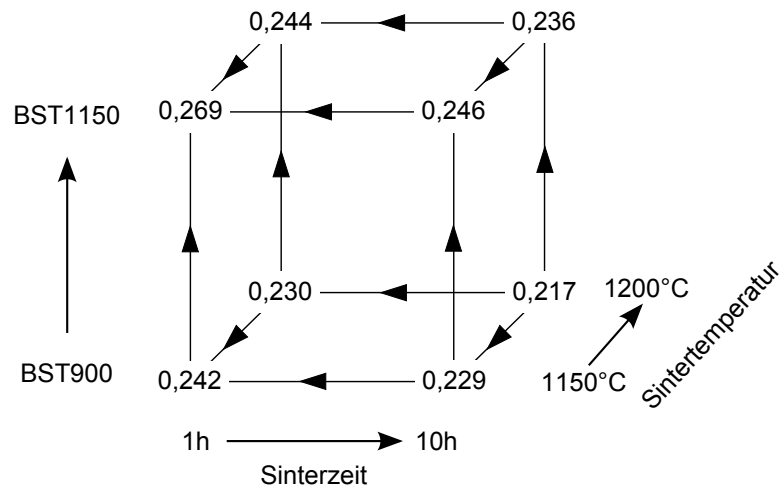


Bild 4.25: Die Korrelation zwischen dem Gefüge und der Steuerbarkeit der Dickschicht. Ein zweiteilchen-Modell aus [111] ist hierbei dargestellt

vereinfachten Modell für die Dickschichtmorphologie spielt das Verhältnis zwischen der Korn- und Sinterhalsgröße eine wichtige Rolle für die Verteilung des E-Felds. Bei den Körnern mit großen Durchmessern und kleinen Sinterhälsen wird das E-Feld im Bereich des Sinterhalses eingeschnürt und führt daher zu einer erhöhten lokalen E-Feldstärke. Deshalb besitzt das BST im Bereich des Sinterhalses bei einer angelegten Steuerspannung eine niedrigere Permittivität als in den Körnern. Durch den geringeren Querschnitt des hochpermittiven Materials im Bereich des Sinterhalses hat die zugeordnete Kapazität auch einen deutlich kleinen Wert. Betrachtet man dieses Korn-Sinterhals-Korn-Modell als in Serie geschaltete Kondensatoren, so hat der Sinterhals mit kleiner Kapazität einen großen Einfluss auf die resultierenden effektiven Eigenschaften der gesamten Schaltung [6, 85]. Im Prinzip gilt, je größer das Verhältnis zwischen der Korn- und Sinterhalsgröße ist, desto höher ist die zusätzliche Erhöhung der Steuerbarkeit. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, zeigt der Gefügeeinfluss im Bereich kleiner Sinterhäse eine größere Steuerbarkeitserhöhung. Diese erhöhte Steuerbarkeit bei kleinen Sinterhälsen stimmt gut mit der höheren Steuerbarkeit der Proben BST900-1150-1h und BST1150-1150-1h in den vorliegenden Ergebnissen überein. In Abbildung 4.25 ist das Gefüge als Ausschnitt der REM-Aufnahmen der BST900-Schichten mit der kleinsten und größten Steuerbarkeit dargestellt. Nach dem zweiteilchen-Modell tritt ein Wachstum des Halses im Anfangsstadium des Festphasensinterns ein, das mit einem Kornwachstum verbunden ist. Betrachtet man das Verhältnis $d_{\text{Sinterhals}}/d_{\text{Korn}}$,



Steuerbarkeit der konventionell gesinterten Schichten

Bild 4.26: Übersicht der Steuerbarkeiten der konventionell gesinterten Schichten

nimmt das Verhältnis jedoch mit steigender Sinterzeit zu [111]. Aufgrund der niedrigen Sinter Temperatur und kurzen Sinterzeit zeigt die 1h 1150 °C gesinterte Schicht mehr isolierten Körner mit relativ dünnen Sinterhälsen, die zu einer Einschnürung des E-Felds und damit zu einer erhöhten Steuerbarkeit der Dickschichten führen. Bei der 10h 1200 °C gesinterten Dickschicht ist es deutlich zu sehen, dass neben den zugewachsenen Körnern die Sinterhälsen auch verstärkt sind. Die Körner mit einem Sinterhals in vergleichbarer Größe verliert die Morphologie bedingte Erhöhung der E-Feldstärke im Bereich des Sinterhalses, deshalb wird die effektive Steuerbarkeit dieser Dickschicht nicht von dem Gefüge begünstigt.

Betrachtet man die Steuerbarkeiten aller konventionell gesinterten Dickschichten, so fällt der Gefügeeinfluss auf die Steuerbarkeit noch deutlicher auf. In Abbildung 4.26 sind die Steuerbarkeiten der konventionell gesinterten Schichten in der Ecke eines Würfels aufgetragen. In der Pfeilrichtung der Würfelkante steigt die Steuerbarkeit. Es zeigt sich, dass Erhöhung der Kalzinationstemperatur, Erniedrigung der Sinter Temperatur und Verkürzung der Sinterzeit die positiven Effekte für die Steuerbarkeit sind. Nach der Sintertheorie sollten die bei niedriger Temperatur und kurzer Zeit gesinterten Proben kleine Sinterhälsen und damit ein großes Verhältnis zwischen der Korngröße und der Sinterhalsgröße aufweisen. Die großen Körner der BST1150-Schichten führen ebenfalls zu einem großen Verhältnis $d_{\text{Korn}}/d_{\text{Sinterhals}}$ im Vergleich zu den BST900-Schichten. Dies stimmt gut mit den Simulationsergebnissen von Giere et al. [6, 85] überein.

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften von undotierten Dickschichten. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Messdaten bei 10GHz in ungesteuertem Zustand ($E=0$) für Permittivität ϵ_r und Verlustfaktor $\tan \delta$ bzw. für die Steuerbarkeit τ bei $E=6,67 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Pulver	T/°C	t	ϵ_r		$\tan \delta$		τ	
			MW	Konv.	MW	Konv.	MW	Konv.
BST900	1150	20Min	229	-	0,0706	-	0,282	-
	1150	1h	236	211	0,0709	0,0616	0,266	0,242
	1150	10h	208	207	0,0626	0,0657	0,239	0,229
	1200	20Min	237	-	0,0648	-	0,201	-
	1200	1h	270	265	0,0616	0,0655	0,204	0,230
	1200	10h	247	247	0,0539	0,0576	0,217	0,217
BST1150	1150	20Min	389	-	0,0909	-	0,383	-
	1150	1h	392	285	0,0906	0,0728	0,343	0,269
	1150	10h	312	274	0,0776	0,0747	0,280	0,246
	1200	20Min	372	-	0,0679	-	0,230	-
	1200	1h	388	319	0,0674	0,0739	0,263	0,244
	1200	10h	386	376	0,0610	0,0759	0,250	0,236

Mikrowellengesinterte Dickschichten

Die Messkurven für die frequenzabhängige Permittivität bzw. den Verlustfaktor und die steuerfeldabhängige Steuerbarkeit und den Verlustfaktor der einzelnen Proben sind in Anhang B.12 dargestellt. Die Abhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors von der Frequenz sowie die Abhängigkeit des Verlustfaktors und der Steuerbarkeit von der Feldstärke für mikrowellengesinterte Dickschichten verhalten sich sehr ähnlich wie konventionell gesinterte Dickschichten. Zum besseren Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der gesinterten Schichten in Hinblick auf den Einfluss der Prozessparameter beim Mikrowellensintern sowie den Einfluss des Sinterverfahrens bei der gleichen Sintertemperatur und -zeit sind die dielektrischen Daten bei 10 GHz im ungesteuerten Zustand für Permittivität und Verlustfaktor bzw. bei einer Feldstärke von $6,67 \text{ V}/\mu\text{m}$ für die Steuerbarkeit in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Permittivität

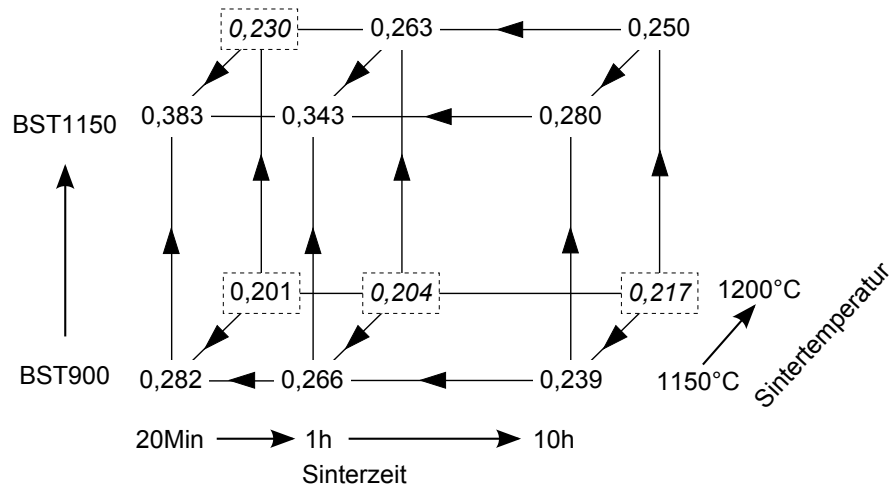
Die Permittivitäten der mikrowellengesinterten BST900- und BST1150-Dickschichten liegen im Bereich von 208 bis 270 bzw. im Bereich von 312 bis 392. Da nicht nur die Schwankung der Porosität, sondern auch die ungleichmäßige Schichtdicke über dem ganzen Substrat einen starken Einfluss auf die Permittivität der Schichten hat (vgl. Abschnitt 4.2.3 und Tabelle 3.13), so lässt sich mit den aufgelisteten Werten kein eindeu-

tiger Einfluss der Sintertemperatur und -zeit auf die Permittivität der mikrowellengesinterten Schichten identifizieren. Allerdings kann die Kalzinationstemperatur wieder als der Haupteinflussfaktor auf die Permittivität beim Mikrowellensintern identifiziert werden, weil die mikrowellengesinterten BST1150-Schichten deutlich höhere Permittivitäten gegenüber den BST900-Schichten zeigen. Außerdem zeigen die mikrowellengesinterten Schichten eine höhere Permittivität im Vergleich zu den konventionell gesinterten bei nahezu jeder Sintertemperatur und -zeit im untersuchten Bereich, wie in Tabelle 4.10 deutlich zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung wäre der ponderomotive Effekt [68]. Paul [5] hat die Vermutung geäußert, dass eine oszillierende ponderomotive Kraft während des Sinterns die geladenen Defekte, die hauptsächlich aus Sauerstoffleerstellen aufgrund der vorliegenden Verunreinigung als natürliche Dotierungen bestehen, in der Nähe von Korngrenze und Oberflächen treiben können. Die zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche reagieren mit dem Sauerstoff aus der Atmosphäre beim Abkühlen zu positiv geladenen Löchern, die wiederum mit Akzeptordefekten elektrisch neutrale Assoziate bilden können [5, 119]. Damit würde das innere Bias-Feld, das durch Akzeptordefekte und Sauerstoffleerstellen hervorgerufen wurde [5, 80], erniedrigt. Das erniedrigte innere Bias-Feld führt direkt zu einem besseren Polarisationsvermögen des Materials und weiterhin zur erhöhten Permittivitäten des Materials.

Dielektrischer Verlust

Der Verlustfaktor der mikrowellengesinterten Dickschichten nimmt tendenziell mit steigender Sintertemperatur und -zeit ab, die sowohl bei der BST900-Proben als auch bei der BST1150-Probe deutlich zu erkennen ist. Da die Fremdphase erst bei 10h Sinterzeit mittels Röntgenbeugung detektiert werden kann, ist die Abnahme des Verlusts mit zunehmenden Sintertemperatur von 1150 °C auf 1200 °C für 20Min und 1h Sinterzeit sicherlich nicht bzw. nicht nur auf die Bildung der Fremdphasen zurückzuführen. Jedoch wird es nicht ausgeschlossen, dass in den 1200 °C 1h gesinterten Schichten bereits eine gewisse Menge Fremdphase entsteht, die unter der Nachweisgrenze der Röntgenbeugung liegt.

Beim Vergleich des Verlustfaktors zwischen den mikrowellen- und konventionell gesinterten Schichten wird festgestellt, dass die mikrowellengesinterten Proben bei Sintertemperatur von 1200 °C einen niedrigeren Verlust gegenüber den konventionell gesinterten Proben zeigen, was eventuell an der verstärkten Fremdphasenbildung bei der Mikrowellenerhitzung liegen könnten. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse des Mikrowellensinterns bei 1150 °C, wo sich eine entgegengesetzte Tendenz abzeichnet. Mit Rücksicht auf die Vielzahl der Einflussfaktoren auf die extrahierten Verluste mit der Charakterisierungsmethode (vgl. Tabelle 3.13), die schwer zu kontrollieren sind, kann hier keine eindeutige Aussage zum Einfluss des Sinterverfahrens auf den Verlust der gesinterten Schicht getroffen werden.



Steuerbarkeit der mikrowellengesinterten Schichten

Bild 4.27: Übersicht der Steuerbarkeiten der mikrowellengesinterten Schichten

Steuerbarkeit

Analog zu den konventionell gesinterten Dickschichten sind die Steuerbarkeiten der mikrowellengesinterten Schichten in der Ecke eines Würfels aufgetragen (vgl. Abbildung 4.27). Die Tendenz der Steuerbarkeit, die bereits bei den konventionell gesinterten Schichten beobachtet wird, ist bei den meisten mikrowellengesinterten Schichten zu erkennen. Hierbei spielt das Verhältnis zwischen dem Korndurchmesser und dem Durchmesser des Sinterhalses, die mit steigender Sintertemperatur und -zeit abnimmt, für die effektive Steuerbarkeit der Schicht weiterhin eine entscheidende Rolle. Die Abweichung der Tendenz durch die bei 1200 °C gesinterten BST900-Schichten und die Schicht BST1150-1200-20min-MW kann auf die Prozessführung zurückgeführt werden. Da die Versuche der bei 1200 °C gesinterten BST900-Schichten am Ende der Reihe durchgeführt wurden, könnte der akkumulierte Alterungseffekt der Thermoelemente einen großen Einfluss auf diese Proben haben. Die Alterung der Thermoelemente führt weiterhin zu einer unzuverlässigen Temperaturmessung, sodass die tatsächliche Sintertemperatur dieser Probe nicht nachvollziehbar ist. Bei dem Sinterprozess der Probe BST1150-1200-20min-MW trat eine starke Schwankung der Temperatur auf, die eventuell einen Einfluss der dielektrischen Eigenschaften dieser Probe hat.

Vergleicht man die Steuerbarkeit der konventionell gesinterten Schichten mit den mikrowellengesinterten Schichten, so ist die Steuerbarkeit nahezu bei allen MW-gesinterten Schichten höher. Dieser Effekt lässt sich nur spekulativ auf die erhöhte Materialsteuerbarkeit durch die Reduktion des inneren Felds mit steigender Sinterzeit beim Mikrowellensintern zurückführen.

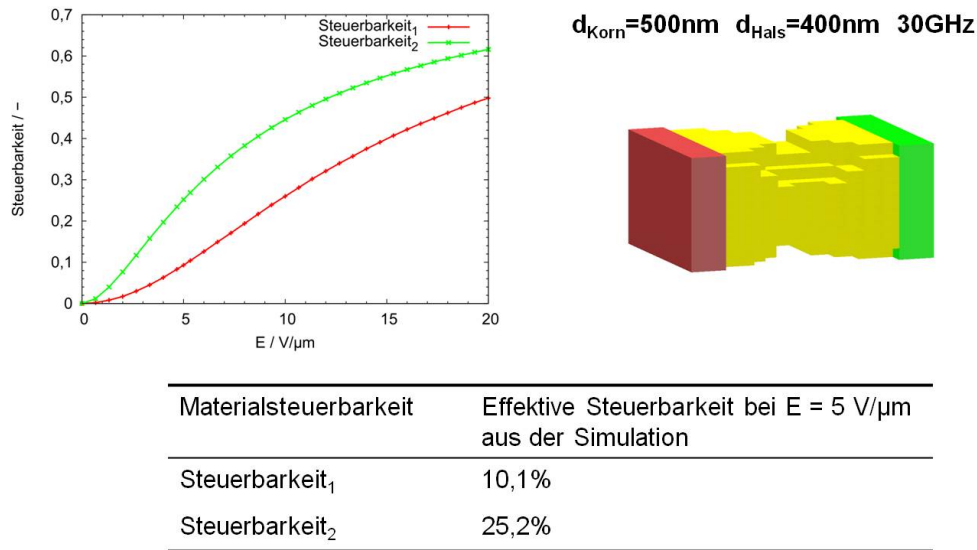


Bild 4.28: Einfluss der Materialsteuerbarkeit auf die resultierenden Ergebnisse aus der NL3D-FDTD-Simulation

Wie vorher erwähnt hängt die Steuerbarkeit der Dickschicht von zwei Einflussfaktoren ab: die Morphologie der Schicht wie das Korn-Sinterhals-Verhältnis und die Materialsteuerbarkeit. Bei der Untersuchung des Gefügeeinflusses auf die effektive Steuerbarkeit von Giere et al. wurde die Variation der Materialsteuerbarkeit nicht berücksichtigt. Zur Untersuchung des Einflusses der Materialsteuerbarkeit auf die resultierende effektive Steuerbarkeit wurde eine Simulation mit Hilfe der NL3D-FDTD Methode und der zur Verfügung gestellten Software [85] durchgeführt. Das Modell von Giere et al. (siehe Abbildungen 2.6 und 4.28) wurde verwendet, wobei die Durchmesser d_{Korn} und d_{Hals} in der Simulation für 500 nm und 400 nm konstant gehalten sind. Zum Modellieren der Materialsteuerbarkeit wurden zwei Steuerbarkeitkennlinien verwendet, die sich voneinander deutlich unterscheiden. Nach diesen Steuerbarkeitkennlinien wird die ortsaufgelöste steuerfeldabhängige Permittivität der diskretisierten Elemente in der Simulation berechnet. Es zeigt sich, dass die Überhöhung der effektiven Steuerbarkeit durch das Gefüge bei einem kleinen Verhältnis $d_{\text{Sinterhals}}/d_{\text{Korn}}$ von 0,8 nicht ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu zeigt die effektive Steuerbarkeit eine deutliche Abhängigkeit von der Materialsteuerbarkeit. Mit der höheren Materialsteuerbarkeit₁ wird eine effektive Steuerbarkeit von 25,2% bei $5 \text{ V}/\mu\text{m}$ anhand der Simulationsergebnisse ausgerechnet. Im Gegensatz dazu beträgt die resultierende effektive Steuerbarkeit bei der niedrigen Materialsteuerbarkeit₂ lediglich 10,1%. Dies bedeutet, dass bei gleicher Morphologie der Dickschichten die Materialsteuerbarkeit, die lediglich von der Qualität und dem inneren Feld abhängig ist, für die effektive Steuerbarkeit der Schicht eine entscheidende Rolle spielt.

Bei der Diskussion der Permittivitäten in dem letzten Abschnitt wurde bereits angesprochen, dass der ponderomotive Effekt beim Mikrowellensintern zur erniedrigten inneren Bias-Feld im BST führen könnte [5, 80]. Damit werden die elektrisch steuerbaren Polarisationsmechanismen wahrscheinlich wieder freigesetzt. Dadurch erhöht sich die Materialsteuerbarkeit. Bei der gleichen Sintertemperatur und -zeit sind die Gefüge der konventionell und mikrowellengesinterten Dickschichten nahezu identisch, sodass die Steuerbarkeit der Schichten allein durch die Materialsteuerbarkeit bestimmt werden kann.

Dies könnte eventuell bestätigen, dass der nicht-thermische Effekt beim Mikrowellensintern für die Steuerbarkeit eine Rolle spielt. Diese Ergebnisse stimmen tendenziell mit der Literatur [5] überein.

Fazit

Die Kalzinationstemperatur und die damit verbundene Korngröße zeigen einen deutlichen Einfluss auf die Permittivität der gesinterten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten. Außerdem ist eine leichte Erhöhung der Permittivität bei den mikrowellengesinterten Dickschichten im Vergleich zu den konventionell gesinterten Schichten mit vergleichbarer Korngröße zu erkennen. Dies könnte mit dem nicht-thermischen Effekt erklärt werden.

Die BST1150-Proben mit größeren Körnern und Permittivitäten zeigen einen höheren Verlust im Vergleich zu den BST900-Proben mit kleineren Körnern und Permittivitäten bei den beiden Sinterverfahren. In jeder Probenklasse ist der Verlustfaktor nahezu unabhängig von der Korngröße und Permittivität. Aus dem Vergleich der Verlustfaktoren von konventionell gesinterten und mikrowellengesinterten Schichten konnte keine Aussage über den Einfluss des Mikrowellensinterns getroffen werden.

Die Steuerbarkeit der gesinterten Schichten zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem Gefüge, die tendenziell mit den Simulationsergebnissen von Giere et al. übereinstimmt. Neben dem Gefügeeinfluss kann die Materialsteuerbarkeit für die effektive Steuerbarkeit der Schicht eine wichtige Rolle spielen. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die unterschiedlichen Materialsteuerbarkeiten bei identischen Geometrieparametern entsprechend gleichem Gefüge der Schicht zu einem großen Unterschied der resultierenden effektiven Steuerbarkeit führen können. Damit wird die Zunahme der Steuerbarkeit durch das Mikrowellensintern hypothetisch auf die Zunahme der Materialsteuerbarkeit zurückgeführt.

Eine Steuerbarkeit von 38,3% wurde bei der mikrowellengesinterten Probe BST1150-1150-20Min-MW erzielt. D.h. allein durch die Einstellung der Prozessparameter konnte die Steuerbarkeit der undotierten BST-Schichten drastisch gesteigert werden.

4.3 Einfluss der Dotierung

Es wurde in Kapitel 2.5 vorgestellt, dass durch Einbringen der Dotierungselemente auf den Ti- und Sauerstoffplatz im Perowskitkristallgitter die dielektrischen Eigenschaften des ferroelektrischen Materials modifiziert werden können. Dabei beeinflussen die eingebrachten Dotierungselemente sowohl auf atomarer Ebene die Defektkonzentration durch Ersatz des Titanions als auch das Kornwachstum auf mikroskopischer Ebene. In diesem Kapitel werden die Dotierungseinflüsse auf die Morphologie und die dielektrischen Eigenschaften der hergestellten Dickschichten dargestellt und diskutiert.

Die Charakterisierung der verwendeten dotierten BST-Pulver wurde bereits in Kapitel 4.1 dargestellt und diskutiert. Diese dotierten Pulver werden nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Methode zu den entsprechenden Pasten für den Siebdruck weiter verarbeitet. Beim Sintern der Dickschichten nach dem Siebdruck wird die Sintertemperatur bei 1200 °C konstant gehalten. In Anlehnung an die undotierten Dickschichten werden die dotierten Dickschichten für eine Stunde und für zehn Stunden gesintert, um den Prozesseinfluss auf die Morphologie und die dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Phasenzusammensetzung und die Morphologie der gesinterten Dickschichten werden mit Röntgenbeugungsuntersuchung und Rasterelektronenmikroskopie ermittelt.

Die dielektrischen Eigenschaften der dotierten Dickschichten wurden ebenfalls im Frequenzbereich von 5 bis 40 GHz und im Bereich der Steuerspannung von 0 bis 100 V mit koplanaren Leitungen und dem gängigen Modell mit Hilfe der konformen Abbildung gemessen bzw. extrahiert. Zudem werden die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften dotierter $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pellets im Niederfrequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz bestimmt. Mit diesen Messungen wird hauptsächlich der Einfluss der Dotierung auf den ferroelektrischen Phasenübergang des Materials geklärt. Die dabei verwendete Methode wurde bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

4.3.1 Phasen- und chemische Zusammensetzung der dotierten Dickschichten

Abbildung 4.29 und B.9 zeigen die Diffraktogramme von 1h bzw. 10h gesinterten dotierten Dickschichten.

Neben den Reflexen des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und des Al_2O_3 -Substrats sind keine Fremdphasen in den Diffraktogrammen zu erkennen. Außerdem sind die in den Diffraktogrammen der dotierten Pulver vorliegenden Reflexe von BaF_2 oder SrF_2 (siehe Abbildung 4.3) in den Diffraktogrammen der gesinterten Dickschichten nicht mehr zu sehen. Mit den Ergebnissen kann allerdings keine deutliche Aussagen getroffen werden, ob in der gesinterten Dickschicht wirklich keine Fremdphasen vorhanden sind oder aufgrund ihres geringen Anteils in der Dickschicht nicht mit der Röntgenbeugung detektiert werden können. Zur Überprüfung der Fremdphasenbildung an der Grenzfläche von Dickschicht und Substrat, insbesondere in 10h gesinterten Dickschichten

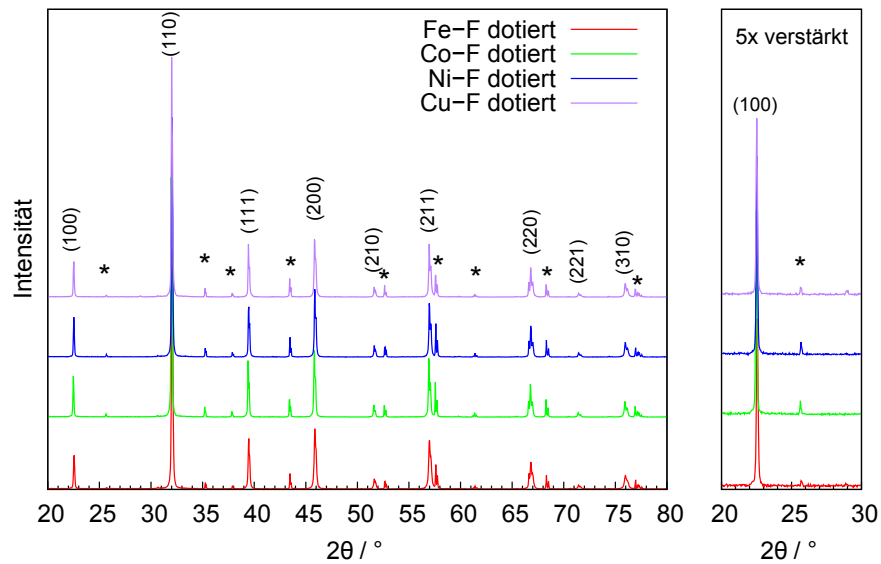


Bild 4.29: Diffraktogramm der 1h gesinterten dotierten Dickschichten. (hkl) entspricht den Netzebenen des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht Reflexen des Al_2O_3 -Substrats.

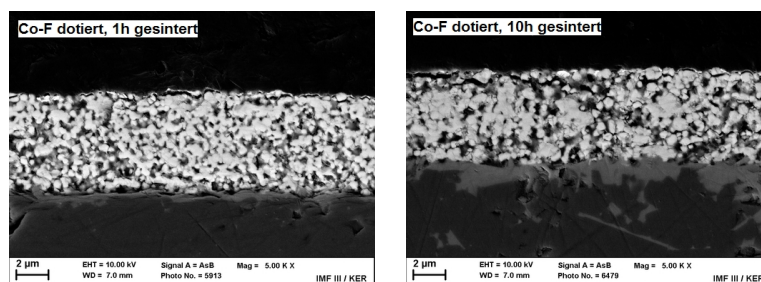


Bild 4.30: REM-Aufnahmen der Anschliffe von 1h und 10h gesinterten Co-F dotierten Dickschichten.

Tabelle 4.11: Fluorgehalt in Stoffmengenanteilen von kalzinierten Pulvern sowie von 1h und 10h bei 1200 °C kalzinierten Pasten.

Probe	Pulver	1h Sinterzeit	10h Sinterzeit
Fe-F dotiert	0,068	0,014	0,037
Co-F dotiert	0,077	0,022	0,043
Ni-F dotiert	0,067	0,023	0,041
Cu-F dotiert	0,068	0,016	0,034

werden die REM-Untersuchungen von Querschliffen der eingebetteten Dickschichten durchgeführt. Abbildung 4.30 zeigt die REM-Aufnahmen (Querschliff) von 1h und 10h gesinterten Dickschichten. Gegenüber der 1h gesinterten Dickschichten ist die Diffusionsschicht in den 10h gesinterten Proben deutlich sichtbar. Der helle Bereich nahe an der Grenzfläche im Substrat weist darauf hin, dass die Barium-, Strontium- oder Titan-kationen ins Substrat diffundiert sind. Entgegengesetzt ist es sehr wahrscheinlich, dass die Diffusion der Aluminium-Kationen vom Substrat in die Dickschicht gleichzeitig stattfindet.

Der Fluorgehalt in den Dickschichten wurde analog zu den Pulvern mit der Titration nach Hydropyrolyse gemessen (siehe Kapitel 3.2.1). Es wird davon ausgegangen, dass die kalzinierte Siebdruckpaste den gleichen Fluorgehalt wie die entsprechende Dickschicht aufweist. Die gemessenen Massenanteile des Fluors werden ebenfalls zu Stoffmengenanteile nach der Gleichung 4.1 umgerechnet. In Tabelle 4.11 sind die Fluorgehalte in Stoffmengenanteilen von kalzinierten Pulvern sowie von 1h und 10h bei 1200 °C kalzinierten Pasten aufgelistet.

Es zeigt sich eine deutliche Abnahme des Fluorgehalts nach der thermischen Behandlung. Bei 1h Sinterzeit beträgt der Fluorverlust 66% bis 79% bezogen auf den Gehalt im Pulver. Auffällig ist, dass der Fluorgehalt für 10h Sinterzeit doppelt so hoch wie der für 1h Sinterzeit ist. Wobei der Fluorverlust lediglich 39% bis 50% bezogen auf den Fluorgehalt im Pulver beträgt. Die Abweichung der Fluorgehalte zwischen den einzelnen Pasten und die unterschiedlich starke Abnahme mit der Sinterzeit können mit den aktuellen Untersuchungen nicht vollständig erklärt werden. Der Unterschied des Fluorgehalts für 1h und 10h Sinterzeit könnte auf eine manuelle Regeneration des Adsorbens in der Lufttrocknungsanlage zwischen den Untersuchungen zurückgeführt werden. Dies weist darauf hin, dass die Feuchtigkeit der Atmosphäre im Vergleich zu der Haltezeit eine stärkere Auswirkung auf den Verlust des Fluors hat.

Wie in Kapitel 4.1.2 bereits diskutiert wurde, ist der Verlust von Fluor bei dem thermischen Prozessen nicht zu vermeiden. Aus dem Grund wurde bei der Pulversynthese ein Überschuss an Fluor (vgl. Tabelle 3.2) zugegeben.

Die Fluorgehalte nach 1h und 10h Sintern in dotierten Schichten liegen deutlich über den Werten, die unter Annahme einer Substitution der Sauerstoffleerstellen durch Fluor und Annahme der anfänglichen Oxidationsstufe des Elements für den Ladungsausgleich des BST-Kristalls benötigt werden (siehe Kapitel 4.1.2). Das im kalzinierten Pulver befindliche Fluorid konnte nicht in der gesinterten Dickschicht mit Röntgenbeugung detektiert werden. Eine weitere Erklärung wäre, dass zusätzliche Ba-, Sr- oder Ti-Leerstelle in Kristall durch Substitution des Sauerstoffs mit Fluor erzeugt werden. Allerdings erfordert der Nachweis des Fluoreinbaus sowie Bestimmung des Oxidationszustands der Metallionen in der Kristallstruktur weiterer Charakterisierungsmethoden. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

4.3.2 Morphologie der dotierten Dickschichten

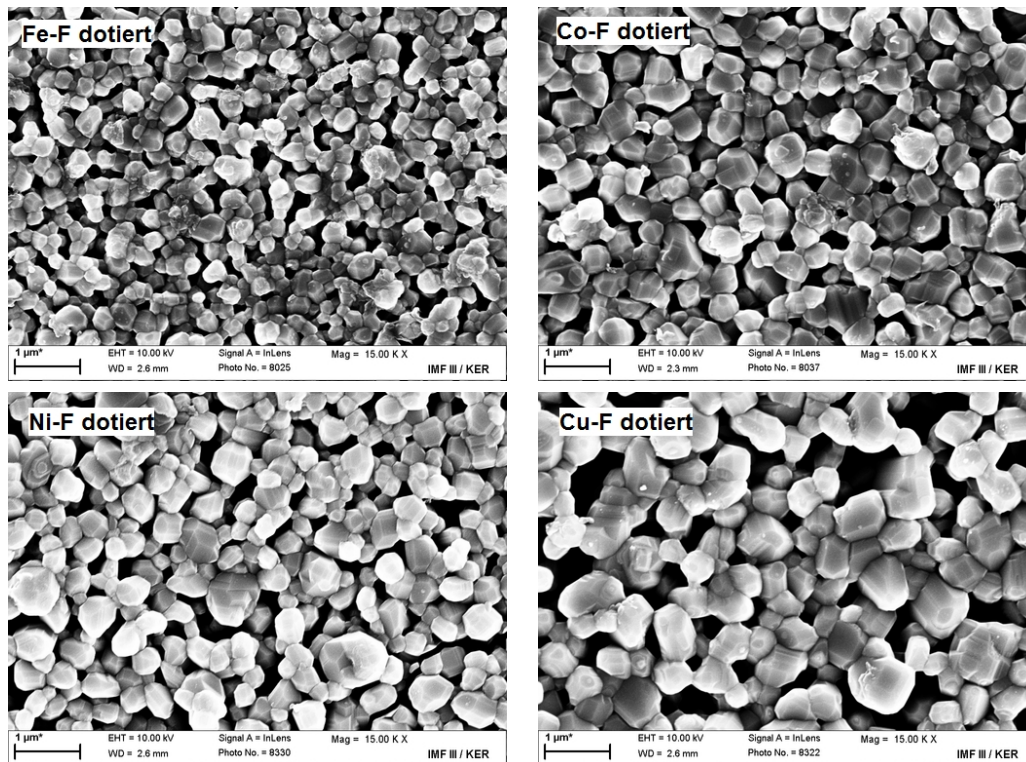


Bild 4.31: REM-Aufnahme der 1h bei 1200 °C gesinterten dotierten Dickschichten

In Abbildung 4.31 sind die Oberflächen der 1h bei 1200 °C gesinterten dotierten Dickschichten dargestellt. Der Einfluss der Dotierung auf die Morphologie der gleich prozessierten Dickschichten ist deutlich zu erkennen. Zum besseren Vergleich wird eine Bildanalyse ebenfalls für die dotierten Dickschichten durchgeführt. Die Summenverteilungen der Korngrößen von allen 1h bei 1200 °C gesinterten dotierten Dickschichten

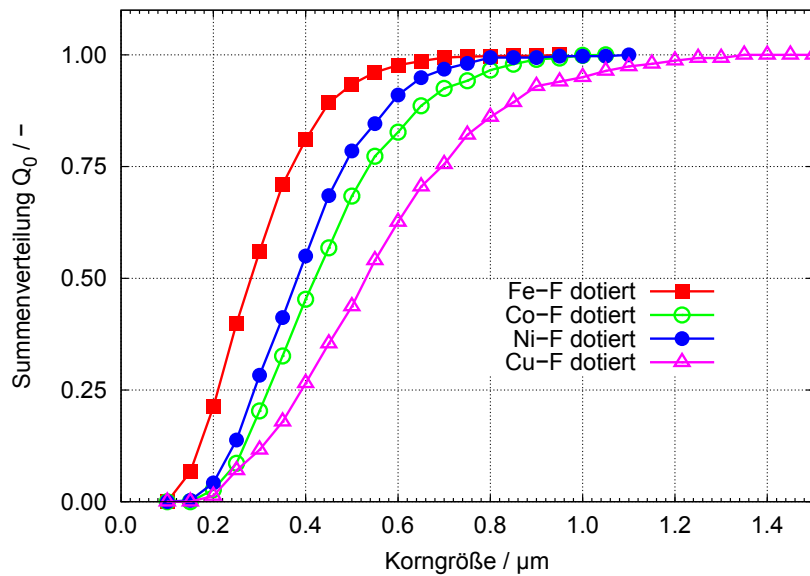


Bild 4.32: Summenverteilung der Korngröße in 1200 °C 1h gesinterten Dickschichten

sind in Abbildung 4.32 zusammengefasst. Diese zeigt einen großen Unterschied der Korngrößenverteilung. Fe-F dotierte Dickschichten zeigen den kleinsten d_{50} -Wert von 0,29 µm. Eine Erhöhung der Korngröße ist bei den anderen dotierten Dickschichten deutlich zu erkennen. Der d_{50} -Wert von Co-F, Ni-F und Cu-F dotierten Schichten beträgt 0,42, 0,38 bzw. 0,53 µm. Erwähnenswert ist die Korngröße von Cu-F dotierten Dickschichten. Ein d_{50} -Wert von 0,53 µm ist sogar vergleichbar mit dem der 10h bei 1200 °C gesinterten BST1150-Dickschicht.

Zum besseren Vergleich werden die d_{50} -Werte der 1h und 10h gesinterten Dickschichten anhand der Ergebnisse der Bildanalyse gemeinsam mit den berechneten Durchmessern d_{BET} der Primärpartikel von den keramischen Pulver in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Die unterschiedliche Korngröße lässt sich auf die Primärpartikelgröße und die spezifische Oberfläche des Ausgangspulvers zurückführen. Das Fe-F dotierte Pulver hat die größte spezifische Oberfläche und den kleinsten d_{BET} von 3,02 m²/g bzw. 0,35 µm. Mit dem Pulver hergestellten Dickschichten zeigen nach dem Sintern bei 1200 °C und 1h auch die kleinsten Körner. Im Gegensatz dazu stimmt das Cu-F dotierte Pulver und die gesinterten Schichten mit der kleinsten s_{BET} bzw. den größten Körner überein.

Zudem kann die Dotierung eventuell für das Kornwachstum während des Sinterns auch eine Rolle spielen. Lee [120] hat berichtet, dass die Löslichkeit von CuO in Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ auf etwa 0,6 mol% begrenzt ist. Bei einer CuO-Konzentration von 0,9 mol% wurden wenige Gitterversetzungen in TEM-Untersuchungen beobachtet. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, dass das überflüssige Cu²⁺ aus dem Kristallgitter ausgeschieden und sich eine Sekundärphase an der Korngrenze bildet, die weiter-

Tabelle 4.12: Mittlere Korngröße d_{50} der 1h und 10h gesinterten dotierten Dickschichten

	d_{BET}^*	mittlere Korngröße d_{50}	
		1h gesintert	10 h gesintert
Fe-F dotiert	0,35 μm	0,28 μm	0,33 μm
Co-F dotiert	0,46 μm	0,42 μm	0,47 μm
Ni-F dotiert	0,47 μm	0,38 μm	0,44 μm
Cu-F dotiert	0,52 μm	0,53 μm	0,53 μm

* berechnet Durchmesser d_{BET} der Primärpartikel von den keramischen Pulver (aus Tabelle 4.4)

hin zu einem Flüssigphasensintern führen konnten. Da der Wert der angesetzten Cu^{2+} -Konzentration von ca. 1 mol% in dieser Arbeit größer als der Wert in der zitierten Literatur ist, kann das Flüssigphasensintern ebenfalls stattfinden. Dies führt auch zu dem verstärkten Kornwachstum in den Dickschichten. Das Flüssigphasensintern in CuO dotierten BaTiO_3 wurde in [78, 121] diskutiert, wobei die flüssige Phase während des Sinterns durch eine eutektische Mischung im System von $\text{BaO-TiO}_2\text{-CuO}$ erzeugt wird.

Die Morphologie der 10h gesinterten undotierten Dickschichten sind in Abbildung B.19 dargestellt. Ein Vergleich der Summenkurven der Korngrößenverteilung mit der Sinterzeit zeigt eine Zunahme der Korngröße mit der Sinterzeit. Dies ist sowohl in Tabelle 4.12 als auch in Abbildung B.28 bei Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Proben deutlich zu erkennen. Die Cu-F dotierten Schichten zeigen keinen Unterschied in der mittleren Korngrößen für 1h und 10h Sinterzeit. Die Stagnation des Kornwachstums nach einer Stunde Sinterzeit in Cu-F dotierten Dickschichten kann wie folgt erklärt werden: Aufgrund der höheren Sinteraktivität von Cu-F dotierten BST sind die Körner nach einstündigem Sintern bereits stark gewachsen. Bei der vorliegenden großen Partikeln sind die Triebkräfte für das Sintern geringer und der Sinterprozess demnach verzögert.

4.3.3 Dielektrische Eigenschaften der dotierten BST-Proben

Dielektrische Eigenschaften von dotierten BST-Keramiken im Niederfrequenzbereich

Zur Charakterisierung der temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften wurden die dotierten BST-Pellets mit einem Impedanzanalysator im Niederfrequenzbereich untersucht. Anstatt der für Hochfrequenzmessung geeigneten koplanaren Leitung wurde der Plattenkondensator als Messbauteil für dielektrische Messungen im NF-Bereich

ausgewählt. Die Anfertigung eines Plattenkondensators wurde bereits in Kapitel 3.2.2 vorgestellt. Die zu untersuchenden Pellets unterscheiden sich zwar von Dickschichten in der Morphologie, eignen sich aber für eine generelle Aussage über den Einfluss der Dotierung auf dielektrischen Eigenschaften des Materials.

Abbildung B.20 zeigt das Gefüge der gesinterten Pellets. Ein deutlicher Unterschied in dem Gefüge der gesinterten Pellets von undotierten und dotierten Proben ist zu erkennen. Vor allem weisen die dotierten Pellets eine kleinere Korngröße bei der Sintertemperatur von 1250 °C im Vergleich zu den undotierten Proben auf. Das unterschiedliche Kornwachstum im Pellet und in der Dickschicht könnte an der Gründichte und dem Mahlprozess liegen. Die Pellets wurden mit einem Druck von 300MPa gepresst und weisen eine Gründichte von ca. 60% auf, während der Feststoffanteil in der Siebdruckpaste lediglich 17% beträgt. Die Dispergierung des gemahlten Pulvers in flüssigem Medium führt zu wenigen Kontaktstellen zwischen den Körnern in der Dickschicht. Eine Folge wäre, dass allein die Korngrenzendiffusion während des Sinterns zu dem Kornwachstum beiträgt. Im Gegensatz dazu ist die Korngrenzendiffusion, Oberflächendiffusion und Volumendiffusion bei den dicht gepressten Pellets gleichzeitig für das Sinterhals- und Kornwachstum verantwortlich, das dann zu größeren Körnern führt.

Die hohe Dichte der gesinterten Pellets gegenüber den Dickschichten führt gleich zu einer hohen Permittivität. Die temperaturabhängigen Permittivitäten und Verlustfaktoren von gesinterten Pellets bei 1 kHz sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Das Maximum der Permittivität von gesinterten Pellets liegt bei allem über 1000. Betrachtet man in Abbildung 4.33 die Permittivitätskurven der undotierten und Cu-F dotierten Probe, so zeigt diese im Vergleich zu den anderen eine deutlich erhöhte Permittivität über den gesamten Temperaturbereich. Außerdem zeigen die beiden Proben ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Permittivität am Curiepunkt bei ca. 0 °C auf. Dieser Effekt beruht möglicherweise auf der Korngröße und Kristallitgröße bei undotierten bzw. Cu-F dotierten Proben. Auffällig ist auch, dass die Verschiebung des Curiepunkts bei Cu-F dotierten Proben gegenüber den Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Proben nicht auftritt. Es wird vermutet, dass das Cu^{2+} -Ion mit dieser Konzentration sehr wahrscheinlich nicht komplett ins Perowskit-Gitter eingebaut wird, sondern fungiert zum großen Teil lediglich als Sinterhilfsmittel an der Korngrenze. Die Löslichkeit von Kupfer in $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ liegt bei 0,6 mol% [120]. Unter dieser Konzentration wurde keine Verschiebung des Curiepunkt in 1150 °C gesinterten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pellets mit CuO-Dotierung beobachtet [120].

Ein diffuses Maximum der Permittivität und eine Verschiebung des Curiepunkts zu niedrigen Temperaturen bei Fe-F, Co-F und Ni-F Dotierung ist in Abbildung 4.33 erkennbar. Im Vergleich zu den undotierten und Cu-F dotierten Proben zeigen die Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Pellets auch niedrigere Permittivitäten. Bei einer Temperatur ab etwa 100 °C steigt die Permittivität der Ni-F dotierten Probe drastisch an, während ein kleiner Anstieg der Permittivität bei Fe-F und Co-F dotierten Proben ab ca. 140 °C ebenfalls beobachtet werden kann. Die Zunahme der Permittivität von 1% Fe dotierten BST-Dickschichten bei Temperaturen ab etwa 70 °C hat Paul [5] auch beobachtet. Diese

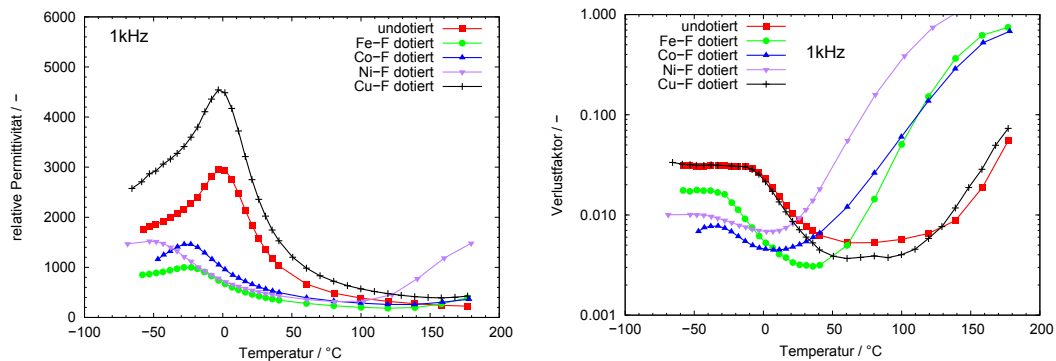


Bild 4.33: Temperaturabhängige Messung der Permittivität und des Verlustfaktors der gesinterten Pellets ($f=1$ kHz)

Zunahme wird von ihm als dielektrische Relaxation der Fe-Sauerstoffleerstellen Defekt-Assoziat begründet. Den gleichen Effekt in 1,5% Ni-dotierten BST60-Keramiken haben Karasawa et al. [122] beobachtet. Sie haben diese Erscheinungen ebenso auf die relaxierenden $\text{Ni}^{2+}-\text{V}_{\text{O}}$ Dipole zurückgeführt. Allerdings tritt die Zunahme der Permittivität erst bei Temperatur ab etwa 200 °C auf.

Durch die Akzeptordotierung werden allgemein Sauerstoffleerstellen erzeugt. In Akzeptor-dotierten SrTiO_3 bilden ein Akzeptor-Defekt und entstehende Sauerstoffleerstellen Defektassoziat [79][74]. Diese Assoziat erstrecken sich im Mittel über etwa 6-15 Elementarzellen [79] und können mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf andere Perowskite wie das BaTiO_3 und $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ übertragen werden [5]. Sie führen zur Ausbildung eines inneren Feldes, das die erniedrigte Permittivität in Akzeptor dotierten SrTiO_3 oder BaTiO_3 verursacht. Obwohl mit der Kodotierung von F^- die Gitterplätze der Sauerstoffleerstellen wieder von F^- besetzt werden können, werden die nominell zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen durch eine negative Ladung von Fluoranionen nur teilweise kompensiert, sodass die Assoziat in verringerter Konzentration in Me-F dotierten BST weiterhin vorhanden sein müssen.

Die Erniedrigung der Permittivität und Verschiebung des Curiepunkts in Akzeptor dotierten BaTiO_3 , SrTiO_3 und $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ist bereits in der Literatur beschrieben. Su und Button haben berichtet [123], dass mit Mg dotierte $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ bei niedriger Mg-Konzentration (unter 2 mol%) eine Verschiebung des Curiepunkts zu niedrigen Temperatur und einen diffusen Phasenübergang zeigen.

Gegenüber dem undotierten und Cu-F dotierten BST zeigt die Fe-F, Co-F und Ni-F dotiertes BST einen reduzierten Verlustfaktor im ferroelektrischen Temperaturbereich bis etwa 10 °C. Dies lässt sich eventuell auf die Ausbildung des inneren Feldes und dessen stabilisierender Wirkung auf die ferroelektrischen Domänenwände zurückführen [5]. Bei Co-F und Ni-F dotiertem BST nimmt der Verlustfaktor mit steigender Temperatur zuerst bis ca. 10 °C ab und dann stark zu. Bei der Fe-F dotierten Probe liegt das

Minimum des Verlusts bei etwa 40 °C. Dieser Effekt kann mit der temperaturabhängigen Verschiebung der Relaxationsfrequenz von Defekt-Assoziaten im Bereich der verwendeten Messfrequenz erklärt werden [5]. Die wieder mit der steigenden Temperatur zunehmenden Verluste im ferroelektrischen Bereich bei allen Proben sind nur spekulativ auf die erhöhte ionische Leitfähigkeit zurückzuführen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die dielektrischen Eigenschaften der gesinterten Presskörper von BST bei der Fe-F, Co-F und Ni-F Dotierung durch die von Akzeptor induzierten Defekte dramatisch beeinflusst werden können, während die Cu-F Dotierung eher als ein Sinteradditiv fungiert und die dielektrischen Eigenschaften des BST durch die erhöhte Korngröße oder Sinterdichte beeinflusst. Es wird erwartet, dass diese Aussagen auf die dielektrischen Eigenschaften von dotierten Dickschichten im Hochfrequenzbereich übertragbar sind.

Dielektrische Eigenschaften der dotierten Dickschichten im Hochfrequenzbereich

Einfluss des Akzeptors

Die frequenzabhängigen Messkurven der Permittivität und des dielektrischen Verlusts bei Raumtemperatur in ungesteuertem Zustand im HF-Bereich sind in Abbildung 4.34 zu sehen. Die Permittivität aller Schichten ist nahezu unabhängig von der Frequenz. Im Vergleich zu den NF-Messungen weisen alle Dickschichten in HF-Bereich eine niedrigere Permittivität auf. Zum einen ist das Gefüge von relativ dicht gesinterten Presskörpern nicht mit den porösen Dickschichten vergleichbar. Die porösen Dickschichten können quasi als ein Dielektrika-Ferroelektrika-Komposit betrachtet werden, deren Permittivität stark von der Porosität abhängt [19]. Der große Porenanteil in Dickschichten führt daher zu einer niedrigen Permittivität. Zum anderen lässt sich die erniedrigte Permittivität auch auf den frequenzbedingten Ausfall von ferroelektrischer Restpolarisation zurückführen [5].

Der nominelle Fluorgehalt, die mittlere Korngröße und die dielektrischen Eigenschaften von 1h 1200 °C gesinterten Dickschichten sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst. Ein Zusammenhang zwischen dem Fluorgehalt und dielektrischen Eigenschaften kann nicht festgestellt werden. Es scheint, dass ein Fluorgehalt über dem Grenzwert, der im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, keinen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Dickschicht hat.

Bei der Betrachtung der Korngrößen und Permittivitäten dotierter Proben fällt auf, dass die Fe-F dotierte Schicht gegenüber den anderen Dickschichten, die gleich prozessiert sind, kleinere Korngrößen und Permittivitäten zeigen. Vergleicht man die Fe-F dotierte Schicht mit einer undotierten BST900-Schicht, so fällt die Permittivität der Fe-F dotierten Probe trotz der sehr ähnlichen Korngröße noch kleiner aus. Hierbei könnte

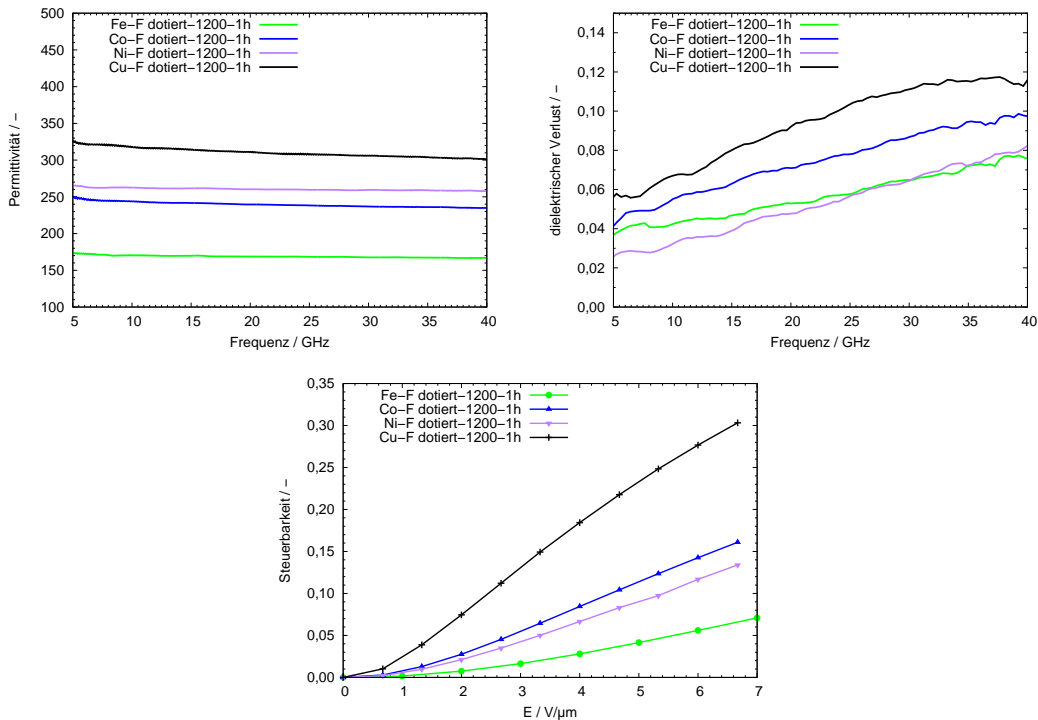


Bild 4.34: Frequenzabhängige Permittivitäten und Verlustfaktoren (*oben*) und feldstärkeabhängige Steuerbarkeit (*unten*) der dotierten Dickschichten, 1h bei 1200 °C gesintert

wahrscheinlich die Ausbildung des inneren Feldes für die Erniedrigung der Permittivität verantwortlich sein. Dieser Effekt wurde schon bei der NF-Messung diskutiert.

Die Co-F, Ni-F und Cu-F dotierten Dickschichten zeigen gegenüber der Fe-F dotierten Schicht größere Körner und höhere Permittivitäten. Es wird vermutet, dass die Permittivität von der Korngröße und von dem Dotierungseffekt beiderseitig beeinflusst wird. Bei der Cu-F dotierten Schichten scheint der Dotierungseffekt unwichtig zu sein, weil in den temperaturabhängigen Niederfrequenzmessungen keine Verschiebung des Curiepunkts bei der Cu-F Probe beobachtet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass die hohe Permittivität der Cu-F dotierten Dickschichten lediglich an der großen Korngröße liegt, die durch das Flüssigphasensintern in Anwesenheit von Cu oder CuF_2 verursacht wird. Bei den Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten müsste sicherlich der Dotierungseffekt neben dem Korngrößeeinfluss eine Rolle spielen. Die Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten zeigen eine Korngröße von 0,38 bzw. 0,42 μm , die mit dem Wert 0,41 μm der BST1150-Dickschichten vergleichbar sind. Aber die Permittivität der Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten sind viel niedriger als die der BST1150-Dickschichten. Ein möglicher Grund für die niedrige Permittivität in Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Schichten wäre die Verschiebung des Curie-Punkts zu niedriger Tem-

Tabelle 4.13: Zusammenfassung der Korngröße und der dielektrischen Eigenschaften von 1h bei 1200°C gesinterten Dickschichten. Die relative Permittivität ϵ_r und der dielektrische Verlust $\tan \delta$ bezieht sich auf den Messwert bei $f=10$ GHz und $E=0$ V/ μm . Die dielektrische Steuerbarkeit τ bezieht sich auf die Messwerte der Leitungen mit 15 μm -Schlitzweite bei $f=10$ GHz und $E=6,67$ V/ μm bzw. der Leitungen mit 10 μm -Schlitzweite bei $f=10$ GHz und $E=10$ V/ μm

Probenname	Fluorgehalt	d_{50} / μm	ϵ_r	$\tan \delta$	τ^1	τ^2
Fe-F dotiert	0,014	0,28	170	0,0433	-	0,116
Co-F dotiert	0,022	0,42	244	0,0558	0,161	0,233
Ni-F dotiert	0,023	0,38	263	0,0325	0,134	0,206
Cu-F dotiert	0,016	0,53	318	0,0676	0,303	0,380
BST900	-	0,29	265	0,0655	0,230	0,289
BST1150	-	0,41	319	0,0739	0,244	-

¹ für $f=10$ GHz, $E=6,67$ V/ μm , $s=15$ μm
² für $f=10$ GHz, $E=10$ V/ μm , $s=10$ μm

peratur, wie Abbildung 4.33 zeigt. Nach dem Ergebnis von Zimmermann[3] ist die Temperaturabhängigkeit in BST-Dickschichten viel kleiner als die in Bulkkeramiken, jedoch könnte das Maximum der Permittivität von der Raumtemperatur abweichen.

Der Einfluss der Dotierung auf die Permittivität wurde bereits in der Literatur diskutiert. Radhapiyari et al. [81] beobachten in Fe dotierte $\text{Ba}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{TiO}_3$ -Keramik die Erniedrigung der Permittivität gegenüber der undotierten bei 10 kHz. Paul [5] beobachtet in Fe-F kodotierter $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschicht mit etwas geringerem Fluorgehalt, dass die dotierte Probe kleinere Permittivitäten und Steuerbarkeiten im NF- und HF-Bereich als die undotierte Probe zeigt. Liang et al. [124] haben berichtet, dass mit 1 mol% Co dotierte $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Keramik bei 15 °C und 10kHz eine kleinere Permittivität und einen geringeren Verlustfaktor aufweist. Eine erniedrigte Permittivität und Steuerbarkeit in mit 5 mol% Co dotierte $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten wurde ebenfalls in [125] beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt eine durch Spin-Coating hergestellte $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschicht mit 0,5 mol% Co-Dotierung leicht erhöhte Permittivität und stark erhöhte Steuerbarkeit bei einer Frequenz von 10kHz und einer Steuerfeldstärke von 12,5 V/ μm gegenüber der undotierten Dünnschicht [126]. Dies weist darauf hin, dass die dielektrischen Eigenschaften von Co dotierten BST sehr wahrscheinlich von der Co-Konzentration abhängen.

NiO dotierte BaTiO_3 -Keramik zeigt leicht verringerte Permittivität in der paraelektrischen Phase bis zu einer Ni-Konzentration von 0,09 mol% [127]. Jeon et al. [50] haben den Einfluss der Ni-Konzentration in mittels PLD (*Pulsed Laser Deposition*) hergestell-

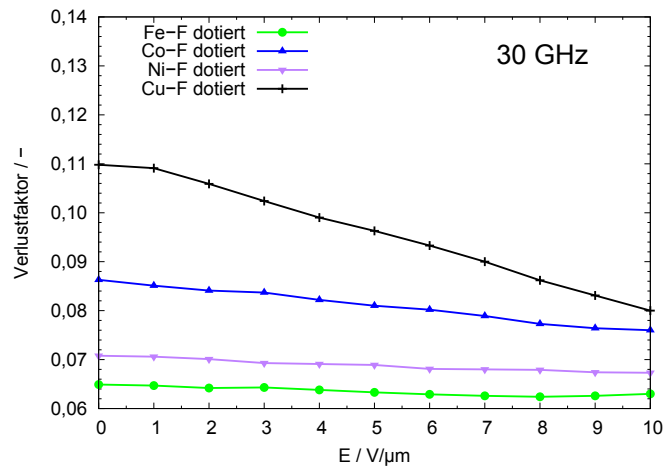


Bild 4.35: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der 1h gesinterten dotierten Dickschichten bei 30 GHz

ten BST-Dünnschicht auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die Permittivität und Steuerbarkeit ein Maximum bei der Ni-Konzentration von 1 bis 3 mol% hat. Mit weiter zunehmender Ni-Konzentration sinkt die Permittivität und Steuerbarkeit wieder. Lee et al. [120] beobachteten eine Zunahme der Permittivität in CuO dotierter $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Keramik mit steigenden CuO-Konzentration bis 0,9mol%. Die Permittivität ist hierbei aber auch stark von der Sintertemperatur abhängig.

Der dielektrische Verlust aller dotierten Dickschichten zeigt eine Zunahme mit steigender Frequenz bis zu 40 GHz in Abbildung 4.34. Die Cu-F dotierte Dickschicht zeigt den höchsten Verlust im betrachteten Frequenzbereich im Vergleich zu der Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten. Dies weist wiederum darauf hin, dass der Ersatz des Ti^{4+} durch Cu^{2+} nicht erfolgreich war. Der dielektrische Verlust von Cu-F dotierten Proben hat einen ähnlichen Wert wie die undotierte Dickschicht (siehe Tabelle 4.13). Dahingegen weisen die Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten deutlich geringere Verluste auf. Hier erscheint es wahrscheinlich, dass ein starkes inneres Feld in diesen dotierten Schichten extrinsische Verlustmechanismen fixiert und für die stark erniedrigten Verluste verantwortlich sein konnte. Der Unterschied der Verluste in diesen Schichten könnte eventuell auf das unterschiedliche Niveau des ausgebildeten inneren Feldes zurückgeführt werden.

Der feldstärkeabhängige Verlust 1h gesinterner Dickschichten bei 30 GHz ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Dabei entspricht jede Messkurve lediglich dem mittleren Messwert von den Koplanarleitungen mit 10 μm -Schlitzweite. Der Verlustfaktor der Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Schichten zeigt eine leichte Abnahme mit der Feldstärke. Demgegenüber nimmt $\tan \delta$ von Cu-F dotierten Proben ab 1 V/ μm stark ab.

Die Verlustmechanismen, die in $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten eine Rolle spielen, sind $\tan \delta_{FL}$, $\tan \delta_{QD}$ und $\tan \delta_{CD}$ (siehe 2.1.2). Der intrinsische Verlust $\tan \delta_{FL}$, der durch Wechselwirkung des Phonons mit der Mikrowelle entsteht, ist proportional zu der Frequenz und Permittivität des Materials nach Gleichung 2.13. $\tan \delta_{QD}$ ist der durch den statischen Feld induzierte quasi-Debye-Verlust und proportional zu der Frequenz und Steuerbarkeit des Materials. Tagantsev[19] hat feldstärkeabhängige quasi-Debye-Verlust für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ simuliert. Laut der Simulationsergebnisse nimmt der $\tan \delta_{QD}$ bei einer Frequenz von 1 GHz und einer Temperatur von 300K mit der steigenden Feldstärke bis zu 20 V/ μm stetig zu. Dies bedeutet, dass der Beitrag von $\tan \delta_{QD}$ unter hoher Steuerfeldstärke mehr Einfluss auf dem gesamten Verlust haben kann. $\tan \delta_{CD}$ wird als extrinsischer Verlust bezeichnet. Dafür zuständig ist die durch Bewegung der geladenen Defekte erzeugte akustische Welle. In den defektreichen Materialien z.B. ferroelektrischen Keramiken, Dick- und Dünnschichten ist der extrinsische Verlust dominant [1]. Anhand Gleichung 2.15 nimmt der $\tan \delta_{CD}$ mit der steigenden Permittivität ab, d.h. $\tan \delta_{CD}$ sollte mit der steigenden Feldstärke abnehmen.

In den undotierten Schichten, wie bereits in Kapitel 2.4.2 diskutiert wurde, zeigt der Verlust eine deutliche Abnahme mit der steigenden Feldstärke. Dies weist darauf hin, dass der extrinsische Verlust $\tan \delta_{CD}$ tatsächlich in undotierten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten dominant ist und das feldstärkeabhängigen Verhalten des gesamten Verlusts beeinflusst. In der Me-F dotierten Schicht ist davon auszugehen, dass die Akzeptordefekte mit den Sauerstoffleerstellen die Assoziate bilden. Es führt nämlich zur Verringerung der freien Akzeptordefekte und Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter[9]. Mit abnehmender Anzahl der beweglichen Defekte verringert sich der Beitrag des extrinsischen Anteils $\tan \delta_{CD}$ zum gesamten Verlust und $\tan \delta_{CD}$ verliert damit seinen starken Einfluss auf das feldstärkeabhängige Verhalten des gesamten Verlusts. In diesem Fall wird der mit steigender Feldstärke abnehmende $\tan \delta_{CD}$ durch den zunehmenden $\tan \delta_{QD}$ teilweise kompensiert, deshalb zeigen die Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Schichten lediglich eine geringe Abnahme im gesamten Verlust.

Gegenüber den Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Schichten verhält sich die Cu-F dotierte Schicht mit einem großen feldstärkeabhängigen Verlust wie eine undotierte Dickschicht. Dies weist wieder darauf hin, dass das Cu^{2+} nur mit geringer Konzentration ins Perowskit-Gitter eingebaut wird und einen kleinen Einfluss auf die Defektkonzentration und das innere Bias-Feld in dem Material hat.

Die relativen Steuerbarkeiten der dotierten Schichten bei Raumtemperatur im HF-Bereich (10GHz) in Abhängigkeit von der effektiven Steuerfeldstärke sind in Abbildung 4.34 unten dargestellt. Bei der Auswertung wurden ausschließlich die Koplanarleitungen mit 10 μm -Schlitzweite berücksichtigt. Bei allen dotierten Proben ist kein Anzeichen der Sättigung der Steuerbarkeit zu erkennen. Mit einer höheren Steuerspannung kann wahrscheinlich noch höhere Steuerbarkeit bei diesen Proben erzielt werden. Für eine Aussage über die maximal möglichen relativen Steuerbarkeiten sind weiterer Messungen bei höherer Steuerfeldstärke erforderlich.

Betrachtet man die relative Steuerbarkeit und die Korngröße bei allen Schichten in Tabelle 4.13, so ist eine Zunahme der Steuerbarkeit mit der steigenden Korngröße zu erkennen. Das große Verhältnis zwischen den Korndurchmesser und Durchmesser des Sinterhalses z.B. für die Cu-F dotierte Schicht könnte die Steuerbarkeit durch Erhöhung der Feldstärke im Sinterhals vergrößern, wie in vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde. Zudem zeigt die Fe-F dotierte Schicht mit einer mittleren Korngröße von $0,28\text{ }\mu\text{m}$ viel niedrigere Steuerbarkeit als die undotierte BST900-Schicht mit einem vergleichbaren d_{50} -Wert von $0,29\text{ }\mu\text{m}$. Dies stimmt mit dem Ergebnis von Paul [5] überein. Die Co-F, Ni-F dotierten Schichten zeigen trotz der vergleichbaren Korngröße im Vergleich zu gleich gesinterten BST1150-Schichten etwas niedrigere Steuerbarkeiten. Dies deutet darauf hin, dass in dotierten Schichten wahrscheinlich die Materialeigenschaften und das Gefüge der Schicht beiderseitig für die Steuerbarkeit eine Rolle spielen. Diese beiden Effekte zu trennen ist anhand der vorliegenden Dickschichten schwierig.

Einfluss der Sinterzeit

Die frequenzabhängigen Messkurven der Permittivität und des dielektrischen Verlusts im ungesteuerten Zustand sowie die feldstärkeabhängigen Messkurven der Steuerbarkeit und des dielektrischen Verlusts bei 10h gesinterten Schichten sind in Abbildung B.43 und B.44 dargestellt. Der Kurvenverlauf der Permittivität zeigt wie bei den 1h gesinterten Proben eine leichte Abnahme mit der Frequenz. Im Gegensatz dazu hängt der Verlustfaktor aller Schichten stark mit der Frequenz zusammen, z.B. der Verlustfaktor der 10h gesinterten Fe-F Schicht erhöht sich um 0,078 von 5 GHz bis 40 GHz. Die stetige Zunahme der Steuerbarkeit mit steigender Feldstärke bis $10\text{ V}/\mu\text{m}$ ist ebenfalls zu erkennen.

Um den Einfluss der Sinterzeit zu verdeutlichen werden die Messwerte der 1h und 10h gesinterten Schichten bei 10 GHz entnommen und im Balkendiagramm 4.36 dargestellt, damit die dielektrischen Eigenschaften von 1h und 10h gesinterten Dickschichten direkt miteinander verglichen werden können. Die Zunahme der Permittivität im ungesteuerten Zustand und die Zunahme der Steuerbarkeit bei $10\text{ V}/\mu\text{m}$ von Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Proben bei Verlängerung der Sinterzeit auf zehn Stunden ist deutlich zu erkennen. Die Permittivität der Cu-F dotierten Schicht nimmt zwar nicht mit der steigenden Sinterzeit zu, die Steuerbarkeit der 10h gesinterten Cu-F Schicht ist aber leicht erhöht. Mit den Vorkenntnisse der undotierten Dickschichten kann die Zunahme der Permittivität mit der Sinterzeit durch die erhöhte Korngröße erklärt werden. Im Zusammenhang mit der Korngröße in Abbildung 4.12, ist die Abhängigkeit der Permittivität von der Korngröße deutlich erkennbar.

Im Gegensatz zu den konventionell gesinterten BST900- und BST1150-Schichten führt die Verlängerung der Sinterzeit bei den dotierten Dickschichten zu einer Steigerung der Steuerbarkeit. Die erhöhte Steuerbarkeit der 10h gesinterten Schichten ist wahrscheinlich auf die Steigerung der Materialsteuerbarkeit zurückzuführen, die wiederum von dem Fluorgehalt der Dickschichten abhängig ist. Menesklou et al. [21] ha-

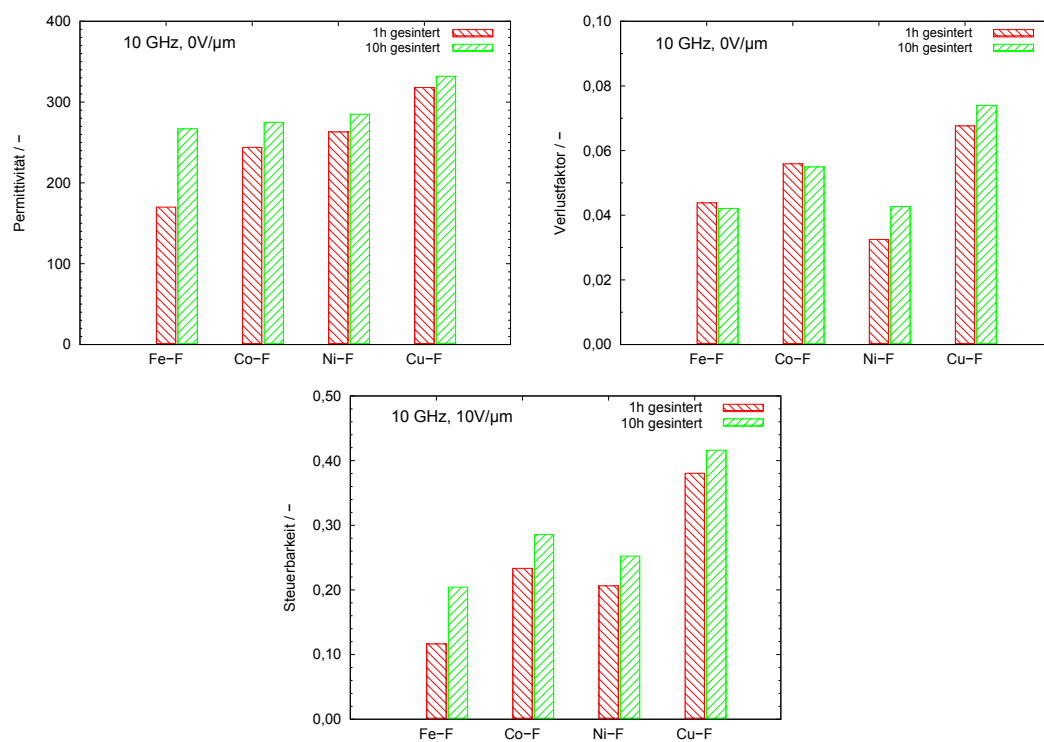


Bild 4.36: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der 1h und 10h gesinterten Dickschichten bei 10GHz.

ben gezeigt, dass das normalisierte Feld E_N im fluoridierten BST von dem Fluorgehalt abhängig ist. Fluor als Donator könnte den Platz von Sauerstoff im Perowskitgitter besetzen und reduziert damit die Konzentration der Sauerstoffleerstelle [9]. Deshalb nimmt das Feld E_N mit steigendem Fluorgehalt ab. Die 10h gesinterten Dickschichten zeigen einen verdoppelten Fluorgehalt als die 1h gesinterten Dickschichten (vgl. Tabelle 4.11). Das Feld E_N in den 10h gesinterten Dickschichten sollte daher geringer als das in den 1h gesinterten Dickschichten sein. Dies führt weiterhin zu einer Zunahme der Materialsteuerbarkeit. Wie bereits bei der Diskussion der Steuerbarkeit von undotierten Dickschichten in Abschnitt (siehe Abschnitt 2.4.2) angesprochen, dass die Materialsteuerbarkeit neben dem Gefügeeinfluss für die Steuerbarkeit der Dickschicht eine wichtige Rolle spielen kann. Anscheinend haben die Materialeigenschaften gegenüber dem Gefügemerkmal einen stärkeren Einfluss auf die Steuerbarkeit der dotierten Schichten. Als Folge wäre der negative Einfluss des verringerten Korn-Sinterhals-Verhältnisses durch die verlängerte Sinterzeit auf die Steuerbarkeit eliminiert.

Bei den Fe-F und Co-F dotierten Schichten wird fast kein Einfluss der Sinterzeit auf den Verlustfaktor in ungesteuertem Zustand beobachtet. Der dielektrische Verlust von Ni-F und Cu-F dotierten Probe nimmt leicht mit der Sinterzeit zu. Der Grund dafür bleibt unklar. In Abbildung B.44 sind die feldstärkeabhängige Verluste der 10h gesinterten dotierten Proben bei 30 GHz dargestellt. Im Vergleich zu den 1h gesinterten Schichten zeigt der Verlust in 10h gesinterten Fe-F, Co-F und Cu-F Schichten weiterhin eine leichte Abnahme mit der steigenden Feldstärke. Die Abnahme des Verlusts in Cu-F dotierter Schicht ist am Größte.

Fazit

Ein diffuses Maximum der Permittivität und eine Verschiebung des Curiepunkts zu niedrigen Temperaturen bei Fe-F, Co-F und Ni-F Dotierung konnte durch die NF-Messungen beobachtet werden. Dies weist auf den Einbau des Akzeptors ins Kristallgitter hin und ist auf die dielektrische Relaxation der entstehenden Defekt-Assoziate zurückzuführen. Im Gegensatz dazu zeigt die Cu-F dotierte Probe keine Verschiebung des Curiepunkts. Dies bedeutet, dass Cu^{2+} -Ion sehr wahrscheinlich nicht ins Perowskit-Gitter eingebaut wird, sondern fungiert zum großen Teil als Sinterhilfsmittel an der Korngrenze. Daher zeigt der Verlustfaktor der Cu-F dotierten Probe einen ähnlichen temperaturabhängigen Verlauf im Niederfrequenzbereich wie der der undotierten Probe, während die Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Proben einen verringerten Verlustfaktor bei Raumtemperatur aufweisen.

Im Hochfrequenzbereich zeigen die Dickschichten niedrigere Permittivitäten im Vergleich zu den Keramiken. Sowohl die Dotierung als auch die Korngröße beeinflusst die Permittivität der Schichten. Eine starke Abhängigkeit des Verlustfaktors von der Frequenz konnte durch die dielektrischen Messungen bestimmt werden. Die Fe-F, Co-F

und Ni-F dotierten Schichten haben kleineren Verlustfaktor als die undotierten Schichten, die als einen positiven Effekt der Dotierung erwartet wird. Keine Erniedrigung des Verlustfaktors konnte bei der Cu-F dotierten Proben beobachtet werden.

Die Cu-F dotierte Schicht zeigt die höchste Steuerbarkeit, die vermutlich mit ihre Korngröße erklärt werden kann. Die Co-F und Ni-F dotierten Schichten zeigen trotz der vergleichbaren Korngröße im Vergleich zu gleich gesinterten BST1150-Schichten etwas niedrigere Steuerbarkeiten. Bei den 10h gesinterten Dickschichten konnte eine leichte Zunahme der Steuerbarkeit beobachtet werden. Dies lässt sich mit den höheren Fluorgehalte in den 10h gesinterten Dickschichten aufgrund der Umstellung des Ofens erklären. Der erhöhte Fluorgehalt führt zu einer Zunahme der Materialsteuerbarkeit, die gegenüber dem Gefügeeinfluss in den 10h gesinterten Schichten für die Steuerbarkeit der Schichten eine entscheidende Rolle spielt. Daraus lässt sich schließen, dass in dotierten Schichten wahrscheinlich die Materialeigenschaften und das Gefüge der Schicht beiderseitig für die Steuerbarkeit eine Rolle spielen. Diese beiden Effekte zu trennen ist anhand der vorliegenden Dickschichten schwierig.

4.4 Einfluss der Prozessführung auf Co-F dotierten Dickschichten

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen bei Co-F dotierten Dickschichten eine(n) intermediäre(n) Steuerbarkeit bzw. Verlustfaktor, welches für Hochfrequenzanwendungen von Vorteil ist. Die Gefüge-Eigenschaftenbeziehungen wurden bereits bei den undotierten Dickschichten diskutiert. Ob die Korngröße und Porosität ebenfalls einen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der dotierten Schichten hat, wird in diesem Kapitel mit der Untersuchung von Co-F dotierten Proben geklärt. Dabei wurden die Co-F dotierten Pulver nach der Kalzination bei 900 °C in zwei verschiedenen Mahlprozesse getrennt verarbeitet. Aus einem Attritormühle gemahlenen Pulver und einem Planetenkugelmühle gemahlenen Pulver sowie einer Mischung aus den beiden Pulvern wurden drei Siebdruckpasten hergestellt. Nach dem Siebdruck wurden je Paste und Sinterzeit zwei bis vier Proben von den Dickschichten bei 1200 °C gesintert. Von jeder der neun Probentypen (drei Pasten bei drei Sinterzeiten) wurde jeweils ein Exemplar in vier Stücke zerteilt, die anschließend für die Untersuchungen mit REM und XRD sowie für die Bestimmung der Hochfrequenzeigenschaften verwendet wurden. Anstelle der vollständigen Probenbezeichnung (vgl. Tabellen B.3) werden nachfolgend zum besseren Verständnis Probenbezeichnungen die Form x -yh verwendet. Hierbei steht x für das bzw. die verwendete(n) Mahlaggregat(e) zur Konditionierung der Pulver (AT=Attritor, KM=Planetenkugelmühle) und y für die Haltezeit beim Sintern.

4.4.1 Phasen- und chemische Zusammensetzung

Abbildung 4.37 zeigt die Röntgendiffraktogramme der gesinterten Schichten. Die verwendeten Messeinstellungen sind identisch mit den Einstellungen bei undotierten und dotierten Dickschichten in Kapitel 4.2.1 und 4.3.1. Neben den erwarteten Reflexen von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ zeigen die Beugungsdiagramme wie bei den anderen gesinterten Dickschichten zusätzlich mehrere schwache Reflexe, die hauptsächlich den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats (rhomboedrisches Al_2O_3) entsprechen. Die Reflexe von $(\text{Ba},\text{Sr})\text{F}_2$, die bei den Diffraktogramme vom Pulver sichtbar sind, konnten bei den gesinterten Dickschichten nicht detektiert werden.

Neben den BST- und Al_2O_3 -Reflexen wurden bei einigen Dickschichten, vor allem den 10h und 24h gesinterten Dickschichten, zusätzlich ein schwacher Reflex bei einem 2θ -Wert von ca. 29° festgestellt. Dieser kann dem stärksten Reflex von monoklinem $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ (ICSD-15272) zugeordnet werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass in den auftretenden sekundären Phasen gegebenenfalls auch Strontium, Cobalt und Fluor enthalten sind. In der verwendeten Datenbank lagen für derartige Strukturen jedoch keine entsprechenden Diffraktogramme vor, die den gemessenen Diffraktogrammen zugeordnet werden konnten.

Abbildung 4.38 zeigt die gemessenen Fluorgehalte der kalzinierten Paste im Vergleich mit den nominellen Werte bei der Pulversynthese. Es zeigt sich eine deutliche

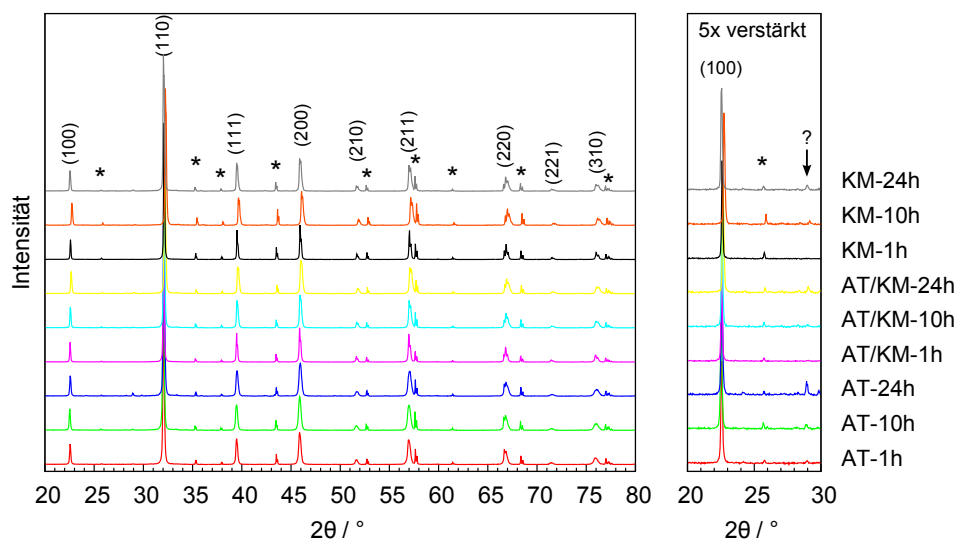


Bild 4.37: Diffraktogramme von gesinterten Dickschichten. (*hkl*) entspricht der Netzebenenschar unter Annahme eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht Reflexen von Al_2O_3 -Substrat.

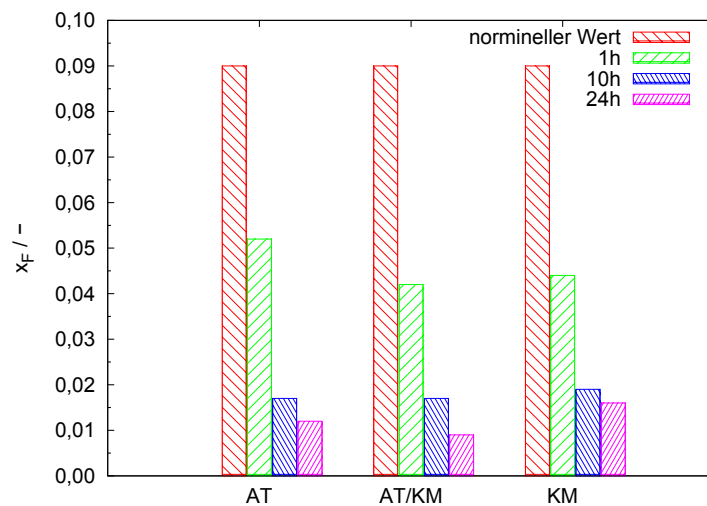


Bild 4.38: Fluorgehalt der kalzinierten Paste im Vergleich mit den nominellen Werten bei der Synthese.

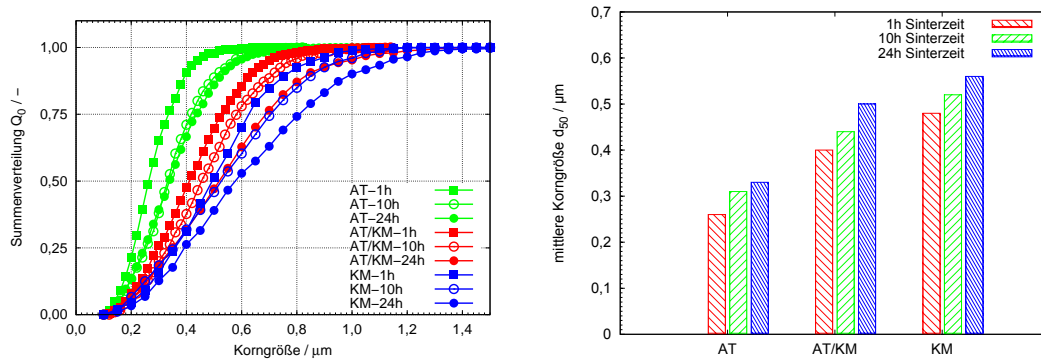


Bild 4.39: Zusammenfassung der KorngröÙeverteilung und der mittleren KorngröÙen d_{50} .

Abnahme des Fluorgehalts mit zunehmender Sinterzeit. Gegenüber den Fluorgehalten der Fe-F, Co-F, Ni-F und Cu-F dotierten Proben (vgl. Abschnitt 4.11) ist der Einfluss der Sinterzeit hierbei eindeutig. Es weist darauf hin, dass sowohl die Feuchtigkeit in der Zuluft während des Sinterns als auch die Dauer der thermischen Behandlung eine wichtige Rolle für den Fluorverlust der Dickschichten spielt.

4.4.2 Gefüge der gesinterten Schichten

Die Gefügeanalyse wurde ebenfalls an den REM-Aufnahmen der Dickschichten durchgeführt. Die KorngröÙenbestimmung erfolgt nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode. Bei diesen Proben wurde das Bildbearbeitungsprogramm GIMP zur Trennung der Körner durch eine schwarze Linie verwendet. Anschließend dient das Programm AnalySIS Pro wieder zum Detektieren und der Klassifizierung der Körner.

Die einzelnen REM-Aufnahmen sind in Abbildung B.21 dargestellt. Neben der Zunahme der KorngröÙe mit der Sinterzeit für alle drei Pasten ist zusätzlich die Abhängigkeit der KorngröÙe von den verwendeten Ausgangspulvern erkennbar. Zur quantitativen Auswertungen der KorngröÙen in gesinterten Dickschichten wurden die Summenkurven der KorngröÙenverteilung erstellt. Daraus wurden die mittleren KorngröÙen d_{50} jeder Probe abgelesen und mit den Summenkurven gemeinsam in Abbildung 4.39 dargestellt. Die Proben AT zeigen den kleinsten d_{50} -Wert aufgrund des durch Attritormühle gemahlten Pulvers. Demgegenüber zeigen die Proben KM immer die größte mittlere KorngröÙe bei der gleichen Sinterzeit. Aus der Pulvermischung von 70% KM und 30% AT entstehende AT/KM haben eine KorngröÙe, die zwischen der KorngröÙe von Proben KM und AT rangiert. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die KorngröÙe der Dickschichten sowohl durch die Sinterbedingungen als auch durch den Mahlprozess beeinflusst werden kann.

Tabelle 4.14: Dicke und Porosität der 1h gesinterten Dickschichten.

Probe	Schichtdicke / μm	Porosität
AT-1h	7,0	30,9
AT/KM-1h	6,32	24,6
KM-1h	6,46	31,6

Für die 1h gesinterten Dickschichten wurde die Porosität über die Geometrie und Masse der Dickschichten bestimmt. In dem Fall wird die Schicht als einen Quader mit Porosität betrachtet. Die Länge a und Breite b der Dickschicht wurden über das Maß der Druckschablone ermittelt. Die gemessenen Werte sind $a = b = 47,5 \text{ mm}$ bei einer Messgenauigkeit des Messschiebers von $0,05 \text{ mm}$. Zur Bestimmung der Schichtdicke c wurde die Bildanalyse an den REM-Aufnahmen der Bruchkanten von gesinterten Dickschichten durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.1). Mit der abgewogenen Masse der Schicht m und der theoretischen Dichte des BST $\rho = 5,683 \text{ g/m}^3$ gilt der Zusammenhang:

$$V_{\text{dicht}} = \frac{m}{\rho} \quad (4.11)$$

wobei V_{dicht} das gesamte Volumen der BST-Körner ist. Mit der $V_{\text{gesamt}} = a \cdot b \cdot c$ gilt dann die Berechnung der Porosität:

$$P = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{V_{\text{gesamt}} - V_{\text{dicht}}}{V_{\text{gesamt}}} = 1 - \frac{V_{\text{dicht}}}{V_{\text{gesamt}}} = 1 - \frac{m}{\rho \cdot a \cdot b \cdot c} \quad (4.12)$$

Die Bestimmung der Porosität für 10h und 24h gesinterten Dickschichten ist leider nicht möglich, weil zum einen die Bildung einer Reaktionsschicht zwischen dem BST und Substrat die Bestimmung der Schichtdicke beeinträchtigt. Zum anderen ist die Dichte der entstehenden Fremdphase unbekannt. Die Reaktionsschicht in REM-Aufnahmen von Bruchkanten der gesinterten Dickschichten ist in Abbildung B.22 deutlich erkennbar.

Ein Vergleich der berechneten Werte in Tabellen 4.14 ergibt, dass die Porosität der Probe mit Pulvermischung (AT/KM-1h) deutlich unterhalb der Porosität der Proben ohne Pulvermischung liegt. Dies entspricht der Theorie nach McGeary [128] und den Aussagen von Cumberland et al. [129].

4.4.3 Dielektrische Eigenschaften der gesinterten Schichten

Abbildung 4.40 zeigt die frequenzabhängige Permittivität der 1h gesinterten Dickschichten im ungesteuerten Zustand. Die Werte der Permittivität liegen im Bereich von 190 bis 275. Für Probe AT-1h ergibt sich ein mittlerer Wert von ca. 210, für die übrigen

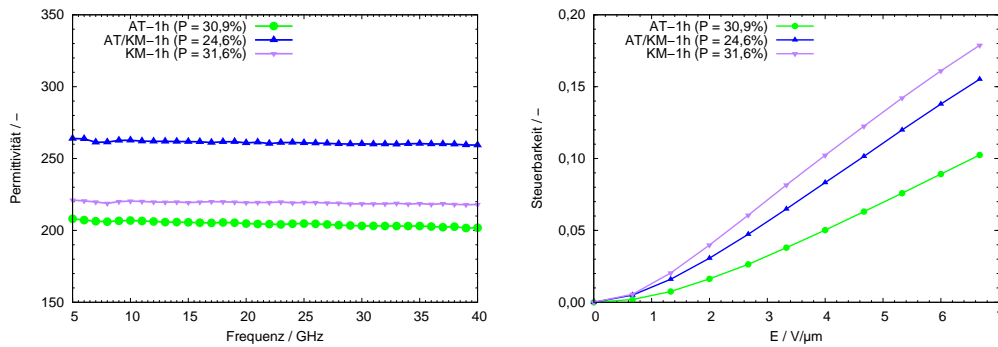


Bild 4.40: Frequenzabhängige Permittivität in ungesteuertem Zustand ($E=0 \text{ V}/\mu\text{m}$) und feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der 1h gesinterten Dickschichten aus den Messungen der Leitung mit einer Schlitzweite von $15 \mu\text{m}$ bei 10 GHz

Tabelle 4.15: Permittivität, Korngröße und Porosität der Dickschichten im Vergleich.

Probe	Korngröße $d_{50} / \mu\text{m}$	Porosität $P / \%$	relative Permittivität ϵ_r^1
AT-1h	0,26	30,9	207
AT/KM-1h	0,40	24,6	260
KM-1h	0,48	31,6	220

¹ gemessen für $f=10 \text{ GHz}$, $E=0\text{V}/\mu\text{m}$

Proben von 260 (AT/KM-1h) bzw. 220 (KM-1h). Aus den vorhergegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die Dickschichten mittlere Korngrößen von $0,26 \mu\text{m}$ (AT-1h), $0,40 \mu\text{m}$ (AT/KM-1h) und $0,48 \mu\text{m}$ (KM-1h) besitzen. Zusätzlich wurde gezeigt, dass Probe AT/KM-1h eine etwas geringere Porosität (ca. 25%) als die beiden anderen Proben (ca. 31% bzw. 32%) aufweist. Der Vergleich der Ergebnisse für alle Proben führt zu dem Schluss, dass die Korngröße im Vergleich zu der Porosität nur einen untergeordneten Einfluss auf die Permittivität der Dickschichten hat. Im vorliegenden Fall bewirkt die Verringerung der Porosität von 31% (AT-1h) auf 25% (AT/KM-1h) eine Steigerung der Permittivität von 207 auf 260, während eine Vergrößerung der Korngröße von $0,26 \mu\text{m}$ auf $0,40 \mu\text{m}$ für die gleichen Auswirkungen auf die Permittivität benötigt wird. Bei den Schichten AT-1h und KM-1h mit einer vergleichbaren Porosität ist der Einfluss der Korngröße jedoch zu erkennen. Die Probe KM-1h mit der Korngröße von $0,48 \mu\text{m}$ zeigt eine höhere Permittivität von 220 im Vergleich zu 207 von der Probe AT-1h mit dem d_{50} -Wert von $0,26 \mu\text{m}$.

Die aus den Leitungen mit einer Schlitzweite von $15 \mu\text{m}$ bestimmten feldstärkeabhängigen Steuerbarkeiten der 1h gesinterten Dickschichten sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Alle Proben zeigen eine Zunahme der Steuerbarkeit mit der Feldstärke und

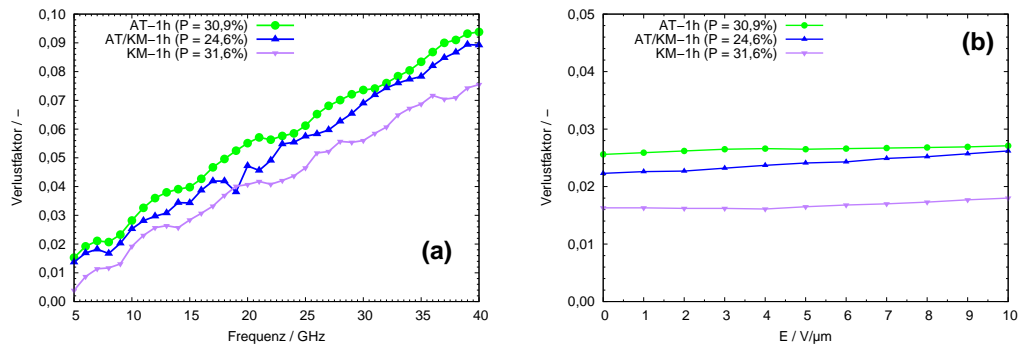


Bild 4.41: (a) frequenzabhängiger Verlustfaktor in ungesteuertem Zustand ($E=0 \text{ V}/\mu\text{m}$) und (b) feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der 1h gesinterten Dickschichten bei 10 GHz

maximale Steuerbarkeiten zwischen 0,10 und 0,18 bei maximaler Feldstärke von $6,67 \text{ V}/\mu\text{m}$. Aus dem Vergleich der Kurven ist die Abhängigkeit der Steuerbarkeit von der Korngröße der Schicht erkennbar. Mit Rücksicht auf die inhomogene E-Feldverteilung im gesteuerten Zustand, die durch das Gefüge der Dickschicht mit den Körnern und Sinterhälsen hervorgerufen wird, könnte jedoch das Verhältnis der Korngröße zur Sinterhalsgröße für die Steuerbarkeit der Dickschicht eine Rolle spielen, wie es im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde. Daher könnte das große Verhältnis zwischen der Korn- und Sinterhalsgröße neben der hohen Permittivität bei Probe KM-1h zusätzlich eine Wirkung auf die Erhöhung der Steuerbarkeit haben.

Folgende Tabelle zeigt die dielektrischen Eigenschaften der Dickschichten bei $f = 10 \text{ GHz}$ im ungesteuerten bzw. gesteuerten Zustand nochmals im Vergleich.

Tabelle 4.16: Dielektrische Eigenschaften der Dickschichten.

Probe	Permittivität ϵ_{eff}^1	Verlustfaktor $\tan \delta^1$	Steuerbarkeit τ^2	Steuerbarkeit τ^3
AT-1h	207	0,028	0,103	0,136
AT/KM-1h	260	0,025	0,155	0,200
KM-1h	220	0,019	0,179	0,222

¹ für $f=10 \text{ GHz}$, $E=0 \text{ V}/\mu\text{m}$
² für $f=10 \text{ GHz}$, $E=6,67 \text{ V}/\mu\text{m}$, $s=15 \mu\text{m}$
³ für $f=10 \text{ GHz}$, $E=10 \text{ V}/\mu\text{m}$, $s=10 \mu\text{m}$

Abbildung 4.41(a) zeigt den Verlustfaktor der Dickschichten in Abhängigkeit der Frequenz für $E=0 \text{ V}/\mu\text{m}$ und in Abhängigkeit der Feldstärke für $f=10 \text{ GHz}$. Alle Kurven in

4.41(a) links zeigen eine deutliche Zunahme des Verlusts mit steigender Frequenz mit leichten Schwankungen im Kurvenverlauf. Die Probe AT-1h mit den kleinsten Körnern weist den höchsten Verlust in allen 1h gesinterten Schichten auf, während der niedrigste Verlust in Probe KM-1h mit den größten Körnern zu beobachten ist. Dies bedeutet, dass der Verlust in diesen Co-F dotierten Schichten bei gleicher Sinterzeit von der Korngröße abhängt. Die Kurven in Abbildung 4.41(b) zeigen nahezu eine Unabhängigkeit des Verlusts von Feldstärke. Wie es in vorhergegangenen Kapitel 4.3.3 diskutiert wurde, kann dieses Verhalten als einen Ausgleich des Verlusts $\tan \delta_{QD}$ und $\tan \delta_{CD}$ verstanden werden. Die Korngröße hat anscheinend keinen Einfluss auf das steuerbare Verhalten des Verlusts.

Fazit

Die Permittivitäten der Co-F dotierten Dickschichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern zeigen eine deutlich Abhängigkeit von der Porosität der Proben. Im Gegensatz dazu ist kein Einfluss der Porosität auf die Steuerbarkeit der Schichten erkennbar. Die Steuerbarkeit der Schichten zeigt eine Abhängigkeit von der Korngröße. Die Schicht mit den größten Körnern und die Schicht mit den kleinsten Körnern weisen die höchste bzw. niedrigste Steuerbarkeit auf.

Bei dem Verlustfaktor dieser Schichten ist der Einfluss der Korngröße ebenfalls vorhanden. Durch eine Steigerung der mittleren Korngrößen d_{50} von $0,26 \mu\text{m}$ auf $0,48 \mu\text{m}$ konnte der Verlust bei $f = 10 \text{ GHz}$ um ca. 0,01 abgesenkt werden. Des Weiteren zeigt die Korngröße keinen Einfluss auf das steuerbare Verhalten des Verlusts.

4.5 Glaskeramische Komposite aus Gläsern und Cu-F dotierten BST

Die vorhergegangenen Untersuchungen zeigen, dass die bei 1200 °C gesinterten Dickschichten eine Porosität von etwa 25% bis 30% aufweisen. Eine Verringerung der Porosität durch Erhöhung der Sinter Temperatur und Verlängerung der Sinterzeit ist aufgrund der Reaktion zwischen BST und dem Al_2O_3 -Substrat nicht möglich, weil die dadurch entstehenden Fremdphasen einen negativen Einfluss auf die Steuerbarkeit der gesamten Dickschichten haben. Es wird davon ausgegangen, dass in den Poren anhaftendes atmosphärische Wasser durch Adsorption oder Rückstände des nasschemischen Strukturierungsprozesses in den porösen Schichten für einen zusätzlichen Verlustmechanismus verantwortlich ist [5]. Eine Verbesserungsmöglichkeit ist das Füllen der Poren mit einem niedrig schmelzenden Glas während des Sinterns, das einen geringen Verlustfaktor sowie eine geringe Permittivität besitzt. Es bietet die Vorteile, dass einerseits die erwünschte Feldverteilung beim Ansteuern durch das Korn-Sinterhals-Gefüge beibehalten werden kann, andererseits kann die Einführung der Glasphase in der Keramik die Sinter Temperatur der Dickschicht herabsetzen. Ein BST-Glaskomposit mit einer Sinter Temperatur um 900 °C könnte auf dem LTCC-Substrat siebgedruckt und gleichzeitig gesintert werden, sodass die Integration in einem System erleichtert und die Prozessierung gleichzeitig vereinfacht wird. Die mechanische Stabilität und Oberflächenbeschaffenheit kann ebenfalls durch die Verringerung der Porosität erhöht werden, wodurch eine bessere Qualität und Präzision bei der nachfolgend aufgetragenen metallischen Mikrostruktur gewährleistet werden kann.

Basierend auf den Ergebnissen der dotierten Schichten wurde das BST mit Cu-F Dotierung wegen der hohen Sinteraktivität und Steuerbarkeit neben dem undotierten BST für die Komposite eingesetzt. Als Mischungsverhältnis von BST und Glas-Pulver wurde 70:30 in Volumenprozent ausgewählt. Der zugegebene Glasanteil ist zwar größer als der Anteil von 20 Vol.% in „Glass Bonded Ceramics“ [130], jedoch wird erwartet, dass die Glaspulver als reaktive Additive fungieren und die dielektrischen Eigenschaften des Komposits überwiegend von dem BST-Pulver bestimmt werden.

In diesem Kapitel wird zunächst die Phasenbildung der hergestellten BST-Glaskomposite untersucht. Anschließend wird das Sinterverhalten der Komposite mit Hilfe der Dilatometrie und Sinterversuche ermittelt. Das Gefüge der gesinterten Pellets und Dickschichten wird danach in REM-Aufnahmen dargestellt. Die dielektrische Charakterisierung der BST-Glaskomposite wurde an den gesinterten Dickschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden, durchgeführt. Die Strukturierung der Koplanarleitungen und verwendete Extraktionsmethode wurde bereits in Kapitel 3.1.4 und 3.2.2 beschrieben.

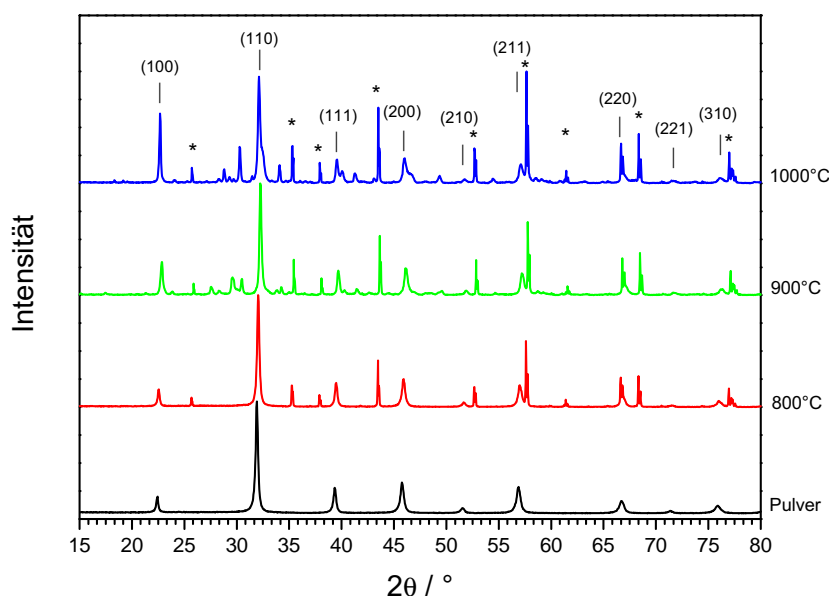


Bild 4.42: Diffraktogramm von gesinterten Cu-F-BST-AF32 Dickschichten. (*hkl*) entspricht den Reflexen des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats.

4.5.1 Phasenbildung der BST-Glaskomposite

Abbildung 4.42 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Pulvermischung Cu-F-BST-AF32 und der entsprechenden Dickschichten bei Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C. In dem Röntgendiffraktogramm der Pulvermischung ist der typische breite Reflex von Gläsern, der auf eine Nah- jedoch fehlenden Fernordnung der Moleküle aufweist, nicht zu erkennen. Bei der 800 °C gesinterten Schicht können neben den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats nur die erwarteten Reflexe des kubischen BST beobachtet werden. Das eingesetzte Glas liegt weiterhin amorph in den Kompositen vor. Ab einer Temperatur von 900 °C treten einige schwache Reflexe im Diffraktogramm auf, die sich bei der 1000 °C gesinterten Schicht verstärken. Dies lässt darauf schließen, dass die Kristallisation des Glases bzw. eine Reaktion zwischen dem Glas und BST bei 800 °C nicht stattfindet. Die Bildung zusätzlicher Phasen beginnt erst bei 900 °C. Abbildung 4.43 zeigt die Diffraktogramme von 900 °C und 1000 °C gesinterten Dickschichten im 2θ -Bereich von 20° bis 50°. Zusätzlich sind die berechneten Reflexe von Fresnoit $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, Celsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ anhand der kristallographischen Daten in der ICSD-Datenbank dargestellt. Die Reflexe des Hexacelsians können bei dem bei 900 °C und 1000 °C gesinterten Dickschichten identifiziert werden und treten mit steigender Temperatur verstärkt auf. Des Weiteren sind bei der bei 1000 °C gesinterten Schicht die Reflexe von Fresnoit und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ erkennbar. Zudem ist eine leichte Verschiebung des (100)-Reflexes von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ zu großen 2θ -Werten bei

diesen Schichten oberhalb der Temperatur von 800 °C zu erkennen. Anscheinend nimmt der Bariumgehalt im Mischkristallsystem bei höheren Temperatur ab, so dass die Gitterkonstante kleiner wird.

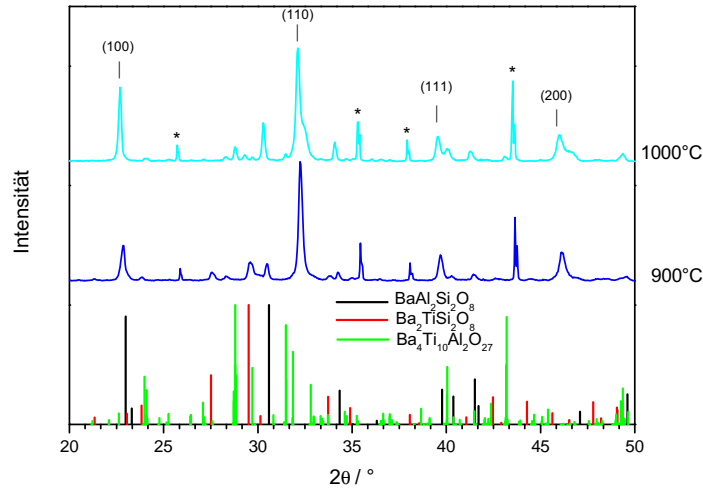


Bild 4.43: Diffraktogramm von gesinterten Dickschichten in 2θ -Bereich von 20° bis 50° . (hkl) entspricht den Reflexen des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats. Die berechneten Reflexe von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ sind in Balkendiagramm dargestellt.

Bei den Cu-F-BST-AF45 Proben kommt es ebenfalls in Abhängigkeit von der Sinter-temperatur zur Bildung neuer Phasen. Abbildung B.10 und B.11 zeigen die Röntgendiffraktogramme der Pulvermischung Cu-F-AF45 und der Dickschichten im Bereich der Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C. Im Vergleich zu den Cu-F-BST-AF32 Proben findet die Bildung der Fresnoitphase bei Cu-F-BST-AF45 Proben ab 800 °C statt. Dies kann mit dem höheren Ba-Gehalt in den AF45-Gläser erklärt werden.

Die Bildung des Fresnoits und Celsians oberhalb 700 °C im System von BST- SiO_2 - AlF_3 wurde von Isaka[131] berichtet. Trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung der Gläser kommt es zur Bildung der gleichen kristallinen Phasen. In einem anderen System von BST- PbO - SiO_2 - B_2O_3 - TiO_2 wurde die Bildung des Fresnoits bei 1100 °C ebenfalls beobachtet [132]. Es deutet darauf hin, dass SiO_2 ab 700 °C mit dem BaO und TiO_2 reagiert und sich eine BaO- TiO_2 - SiO_2 -Phase bildet. Vergleicht man die $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Reflexe in der Pulvermischung mit den Reflexen in den gesinterten Dickschichten, so ist eine leichte Verschiebung der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Reflexe zu großem 2θ -Werten zu erkennen. Die weist darauf hin, dass der Ba-Gehalt in BST reduziert

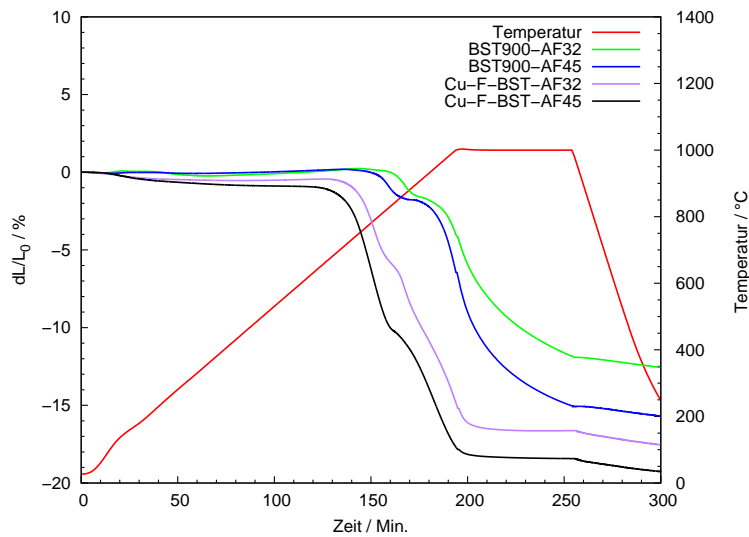


Bild 4.44: Sinterverhalten der glaskeramischen Komposite aus Gläsern und BST900 bzw. Cu-F dotierten BST.

Probe	Onset-Temperatur / °C	$\Delta L/L_0$ / %
Cu-F-BST-AF32	738	17,7
Cu-F-BST-AF45	720	19,4
BST900-AF32	843	12,7
BST900-AF45	800	15,9

Tabelle 4.17: Onset-Temperaturen und relative Schwindungen der Proben.

wurde und somit die Gitterkonstante des BST kleinere Werten in Richtung des SrTiO_3 annimmt.

4.5.2 Sinterverhalten und Gefüge der glaskeramischen Komposite

In Abbildung 4.44 ist das Sinterschwindungsverhalten der Komposite (dilatometrische Untersuchung) als Funktion der Zeit dargestellt. Der Temperaturverlauf der Untersuchungen ist zusätzlich abgebildet. Der Kurvenverlauf aller Proben zeigt einen zweistufigen Sintervorgang, der vermutlich dem Anfangs- und das Mittelstadium des Flüssigphasensinterns entspricht. Bei den Kompositen aus Gläsern und Cu-F dotierten BST beträgt die Onset-Temperatur der ersten Stufe der Probe Cu-F-BST-AF45 723 °C, was 20 °C niedriger als die Onset-Temperatur von Cu-F-BST-AF32 ist. Dabei kommt es zu Diffusionsvorgängen an den Korngrenzen, durch die die Porosität abnimmt. Bei der Endtemperatur des Sinterprogramms von 1000 °C beträgt die Schwindung der Probe Cu-F-BST-AF32 und Cu-F-BST-AF45 etwa 16,0% bzw. 18,6%. Aus dem Vergleich

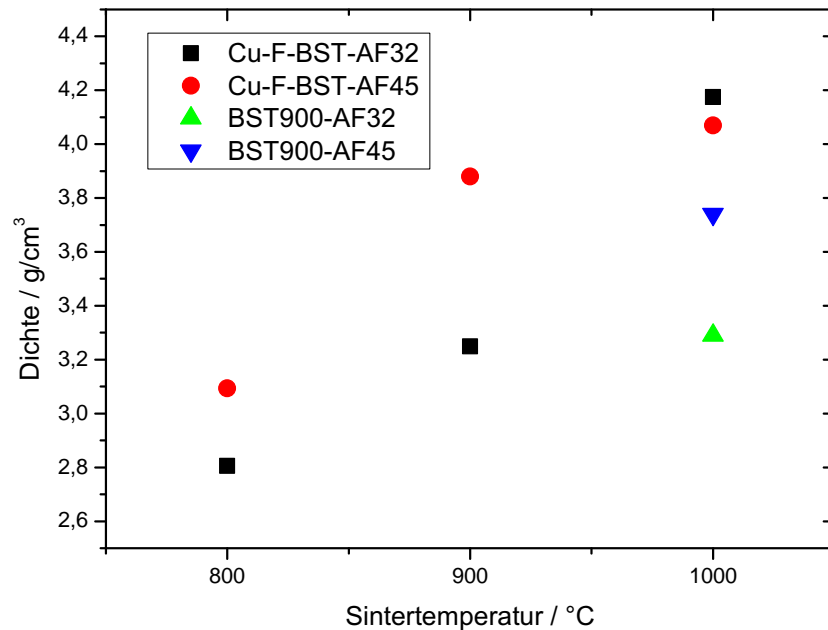


Bild 4.45: Dichte der gesinterten Pellets.

von Probe Cu-F-BST-AF32 und Cu-F-BST-AF45 kann man feststellen, dass das Sintern bei Cu-F-BST-AF32 aufgrund des höheren Erweichungspunktes von Glas AF32 erst bei höherer Temperatur stattfindet und die Längenänderung von Cu-F-BST-AF32 bei 1000 °C somit 2,6% kleiner als die der Cu-F-BST-AF45 ist.

Zudem ist der Einfluss des BST-Pulvers auf das Sinterverhalten deutlich zu erkennen. Die glaskeramischen Komposite aus Gläsern und undotiertem BST zeigen höhere Onset-Temperaturen und kleinere Schwindungen beim Ende des Sinterprogramms gegenüber den Kompositen aus Gläsern und Cu-F dotiertem BST. Die Onset-Temperaturen und Sinterschwindungen aller Proben sind in Tabelle 4.17 aufgelistet. Der Diffusionsvorgang zwischen dem Glas- und BST-Körnern wird vermutlich durch die Cu-F Dotierung im BST verstärkt, sodass sich die Sintertemperatur der glaskeramischen Komposite weiter verringert.

Die Dichte der gesinterten Pellets wurde geometrisch bestimmt und in Abhängigkeit der Sintertemperatur in Abbildung 4.45 dargestellt. Die Dichte der bei 1000 °C gesinterten BST900-AF-Probe wurde als Referenz benutzt. Aus der Grafik 4.45 ist zu erkennen, dass die Sinterdichte der Pellets stetig mit steigender Sintertemperatur zunimmt. Die bei 800 °C und 900 °C gesinterten Cu-F-BST-AF45-Proben besitzen höhere Dichten als die Cu-F-BST-AF32-Proben. Im Vergleich zu den Proben mit undotiertem BST ist die Dichte der Probe mit Cu-F dotierten BST deutlich höher. In Abbildung 4.46 sind Querschliffe der bei 1000 °C gesinterten Proben dargestellt. Die Proben BST900-AF32 und BST900-AF45 zeigen deutlich höher Porositäten in den REM-Aufnahmen. Diese Ergebnisse stützt die Ergebnisse der Dilatometermessung.

4.5 Glaskeramische Komposite aus Gläsern und Cu-F dotierten BST

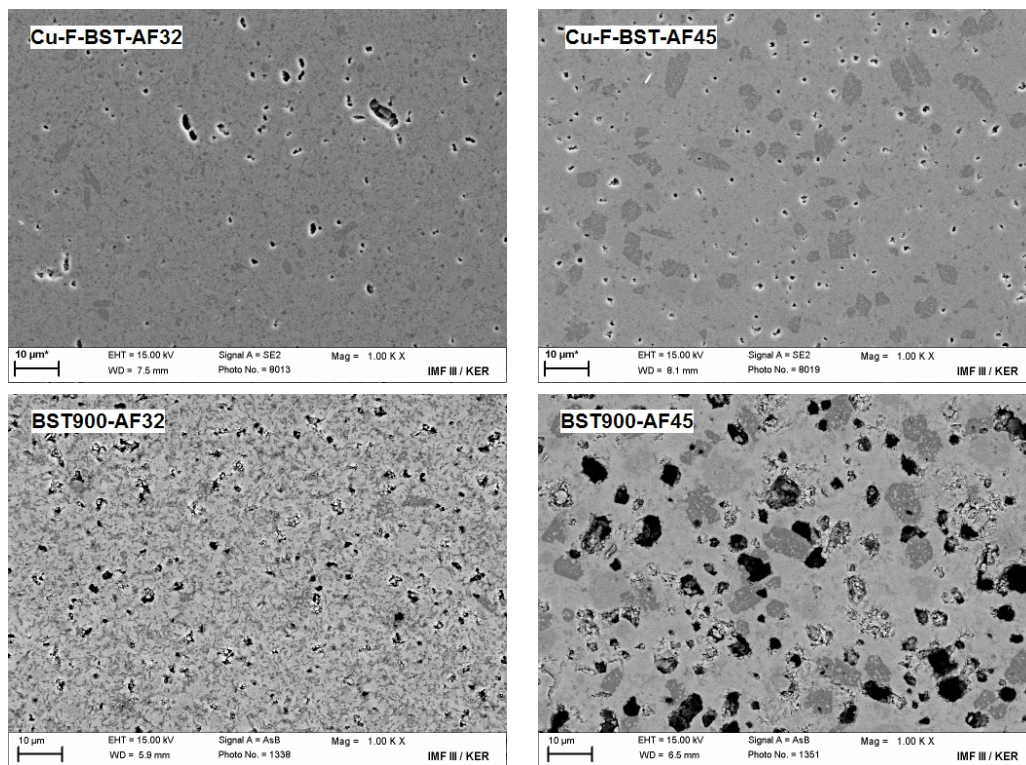


Bild 4.46: REM-Aufnahmen der Anschliffe von 1h bei 1000 °C gesinterten Pellets.

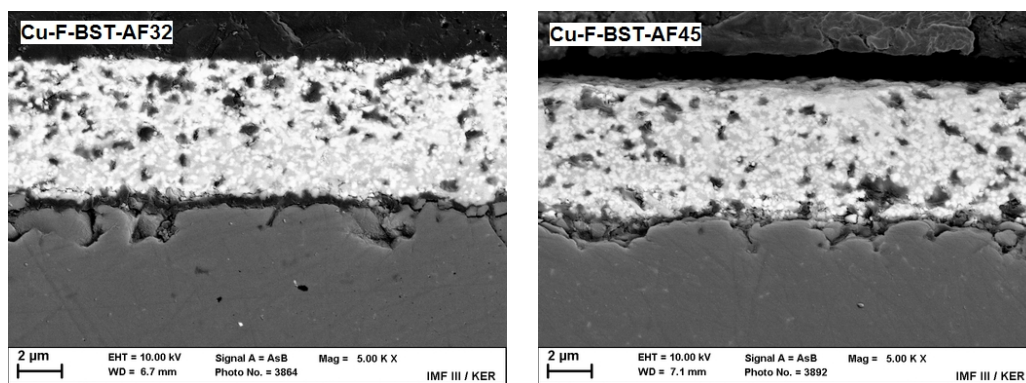


Bild 4.47: REM-Aufnahmen der Anschliffe von 1h bei 1000 °C gesinterten Dickschichten.

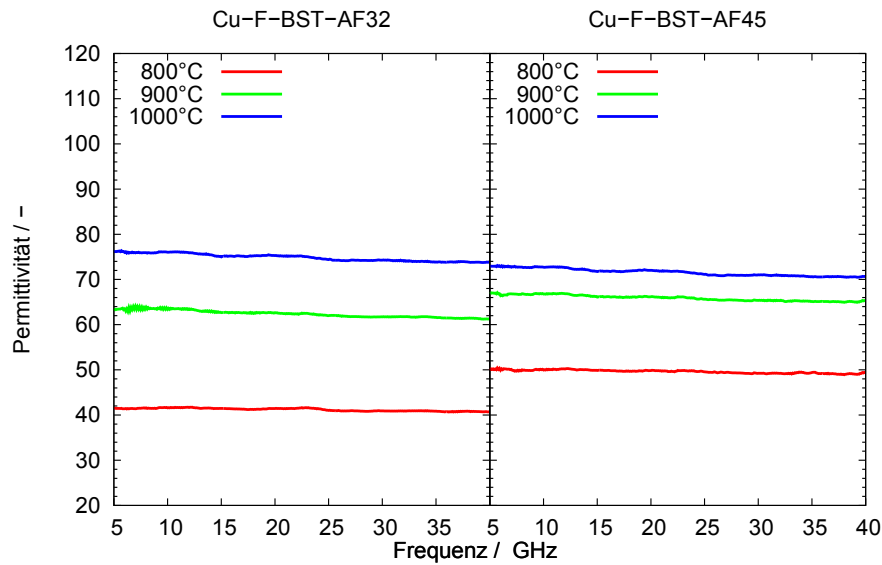


Bild 4.48: Relative Permittivität der Dickschichten für die Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C.

Aufgrund des großen Unterschieds in der Grunddicke kann die Porosität der gesinterten Dickschichten von denen der Pellets bei gleichen Sinterbedingungen abweichen. Die REM-Aufnahmen der Dickschichten Cu-F-BST-AF32-1000 und Cu-F-BST-AF45-1000 sind in Abbildung 4.47 dargestellt. Im Vergleich zu den Pellets zeigen die Dickschichten höhere Porositäten bei Sintertemperatur und -zeit von 1000 °C und 1h, die vermutlich auf den niedrigeren Feststoffanteil in der Siebdruckpaste zurückzuführen ist.

4.5.3 Dielektrische Eigenschaften von Dickschichten auf Basis von BST-Glaskompositen

Einfluss der Sintertemperatur auf die dielektrischen Eigenschaften der Schichten aus Cu-F dotierten BST und Gläsern

Abbildung 4.48 zeigt die frequenzabhängige Permittivität der gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und Gläsern. Wie bei den anderen Dickschichten ist eine geringfügige Abnahme der Permittivität im Messbereich von 5 bis 40 GHz zu erkennen. Außerdem liegt die Permittivität der gesinterten Dickschichten aus glaskeramischen Kompositen im Bereich von 30 bis 80, was deutlich unter der Permittivität der Dickschichten aus reinem BST liegt. Dies kann auf den Glasanteil oder andere kristalline Phasen mit relativ niedriger Permittivität in der gesinterten Dickschicht zurückgeführt werden.

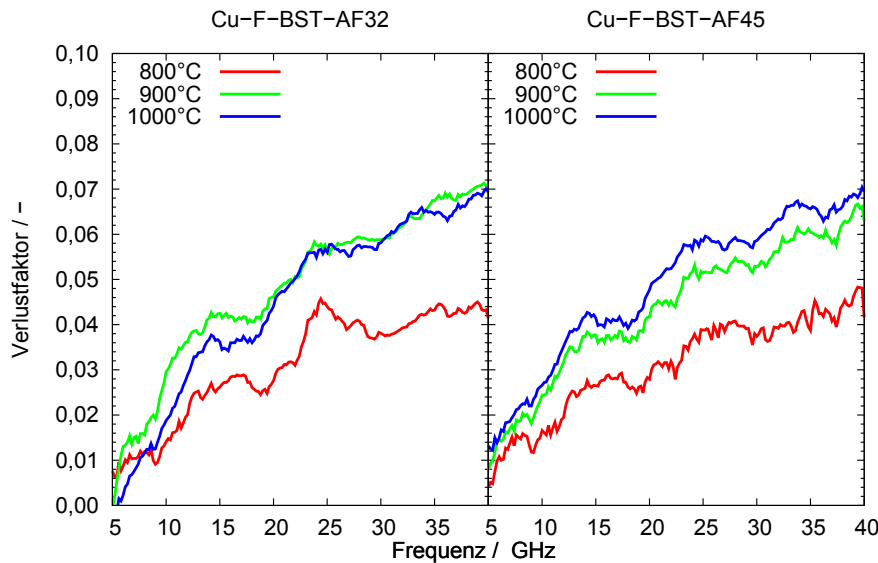


Bild 4.49: Verlustfaktor der Dickschichten für die Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C.

Die Permittivität der gesinterten Dickschichten zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Sintertemperatur, die wahrscheinlich mit der Phasenzusammensetzung und Porosität der Dickschichten zusammenhängt. In bei 800 °C gesinterten Cu-F-BST-AF32 Dickschichten ist nur $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ als kristalline Phasen im Diffraktogramm vorhanden (vgl. Abbildung 4.42). Ab 900 °C kommt es zum Schmelzen der Glasphase, die sich gleichzeitig mit BST anderen kristallinen Phasen bilden. Die lokal verdichteten BST-Körner und die dadurch entstehenden kristallinen Phasen führen zur Steigerung der Permittivität.

Die 800 °C und 900 °C gesinterten Cu-F-BST-AF45 Schichten zeigen höhere Permittivitäten gegenüber den bei gleichen Temperatur gesinterten Cu-F-BST-AF32 Proben. Der höhere kristalline Anteil in der gleich gesinterten Cu-F-BST-AF45 Schicht bei einer Temperatur von 800 °C bzw. 900 °C könnte für die größere Permittivität verantwortlich sein.

Der frequenzabhängige Verlustfaktor aller gesinterten Dickschichten im ungesteuerten Zustand ist in Abbildung 4.49 dargestellt. Trotz der starken Schwankung zeigt tendenziell der Verlustfaktor aller Proben eine Zunahme mit steigender Frequenz. Aus dem Vergleich des Verlustfaktors bei verschiedenen Sintertemperaturen kann festgestellt werden, dass die Schicht mit höherer Permittivität prinzipiell auch höheren Verluste aufweist. Tagantsev et al.[19] zeigen, dass der gesamte Verlustfaktor in Zweikomponentensystem anhand dem Säulen basierten Kompositmodell und Kugelmodell (siehe Kapitel 2.5) hauptsächlich von dem Verlust des ferroelektrischen Materials abhängt. Mit dem relativ kleinen Verlustfaktor des Glases und einem Glasanteil weniger als 30

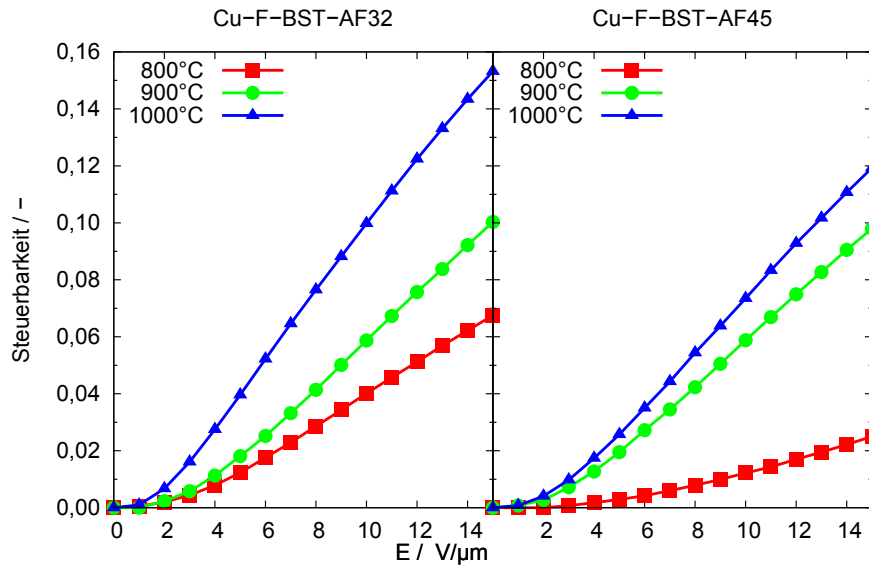


Bild 4.50: Steuerbarkeit der Dickschichten für die Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C.

Vol.% in den gesinterten Dickschichten sind die Annahmen für die beiden Modelle teilweise erfüllt. Daher wird daraus geschlossen, dass die Erhöhung der Verluste in gesinterten Dickschichten mit steigender Sintertemperatur auf den zunehmenden Verlustfaktor von BST aufgrund der erhöhten Permittivität durch eine Verdichtung der Körner zurückzuführen ist.

Die steuerfeldabhängige Steuerbarkeit der gesinterten Dickschichten anhand der Messung von 10μm-Leitungen sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Ein Bias-Tee, das die höchste anzulegende Spannung von 150 V erlaubt, wurde bei diesen Proben verwendet. Es erweitert damit den Messbereich von 0 bis 10V/μm auf 0 bis 15 V/μm.

Eine deutliche Zunahme der Steuerbarkeit mit steigender Feldstärke ist bei allen Proben zu erkennen. Die maximale Steuerbarkeit bei $E=15\text{V}/\mu\text{m}$ liegt je nach Probe im Bereich von 2% bis 16%. Außerdem ist die Abhängigkeit der Steuerbarkeit von Sintertemperatur bei den beiden Probeklassen deutlich zu sehen. Die Steuerbarkeit der Proben steigt mit zunehmender Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C.

Im Vergleich zu den Cu-F dotierten BST-Dickschichten zeigen die Schichten aus glas-keramischen Kompositen niedrigere Steuerbarkeiten bei gleichen Feldstärken. Die Steuerbarkeit der Cu-F dotierten BST-Schicht ($T_{\text{Sintern}}:1200\text{ °C}$) beträgt 38,0% bei 10 GHz und 10 V/μm (vgl. Tabellen 4.34). Demgegenüber zeigt der Cu-F-BST-AF32-Schicht ($T_{\text{Sintern}}:1000\text{ °C}$) einen Wert von 10,0%. Der Effekt wurde schon in der Literatur dokumentiert. In einem Kompositsystem von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und MgO [19, 133] zeigt die Steuerbarkeit der reinen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Keramik eine Steuerbarkeit von 56,3% bei 1 MHz und 2V/μm. Mit einem MgO-Massenanteil von 20% sinkt die Steuerbarkeit der

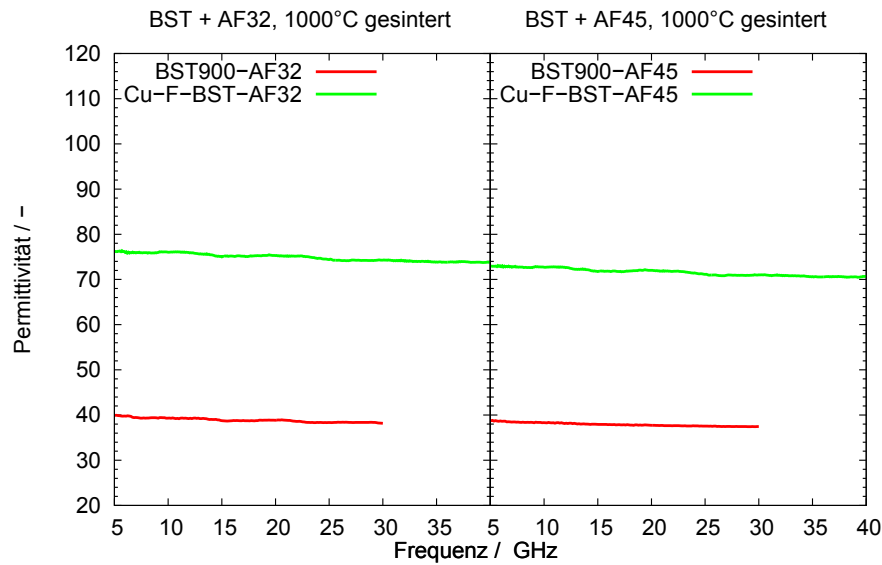


Bild 4.51: Relative Permittivität der bei 1000 °C gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und undotierten BST.

Komposite dramatisch auf 15,8%. Ein anderer Grund dafür wäre die Verschiebung des Curie-Punkts zur niedrigen Temperaturen durch die Fremdphasenbildung des BST mit Glas. Ohne den temperaturabhängigen Verlauf der Permittivität kann diese Hypothese jedoch nicht bestätigt werden.

Einfluss der Cu-F Dotierung auf die dielektrischen Eigenschaften der Kompositschicht

Der frequenzabhängige Permittivitätsverlauf von der bei 1000 °C gesinterten Cu-F-BST-AF- und BST900-AF-Proben sind in 4.51 abgebildet. Die dielektrischen Eigenschaften der BST900-AF-Proben wurden im Frequenzbereich von 5 bis 30 GHz charakterisiert. Die Probe mit Cu-F dotierten BST zeigt ein doppelt so hohe Permittivität wie die Probe mit BST900. Zum einen beeinflusst die Cu-F Dotierung die Permittivität des BST, die zusätzlich Auswirkung auf die Permittivität der Komposite hat. Zum anderen spielt die Porosität der Schichten womöglich eine Rolle. In allen Modellen, die bereits in Kapitel 2.5 vorgestellt wurden, hängt die Permittivität des Kompositmaterials sowohl von der Permittivität des hochpermittiven Materials als auch von dem Volumenanteil q des Materials mit niedriger Permittivität ab. Mit steigendem q wird die Permittivität des Kompositmaterials immer kleiner. Die Modelle gelten zwar nur für ein Zwei-Komponenten-System, demnach lässt sich generell aus den Modellen schließen, dass der Volumenanteil des Materials mit niedriger Permittivität (Glasphase oder Luft) einen Einfluss auf die gesamte Permittivität der Komposite hat. Die höhere Permittivität der Cu-F-BST-

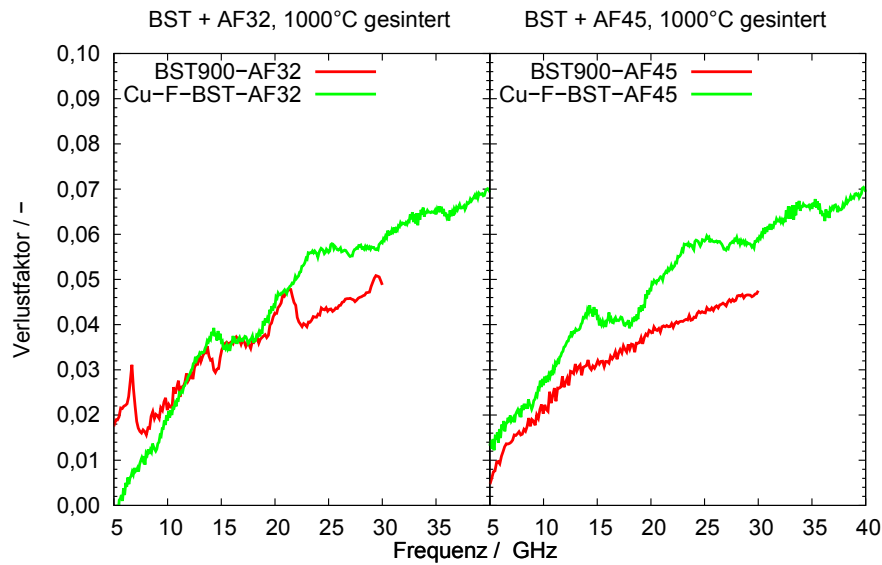


Bild 4.52: Verlustfaktor der bei 1000 °C gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und undotierten BST.

AF-Probe konnte daher an der höhere Dichte in der gleich gesinterten Dickschichten liegen.

Abbildung 4.52 stellt den Verlustfaktor der gesinterten Cu-F-BST-AF- und BST900-AF-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz dar. Der Verlustfaktor aller Schichten zeigt einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Frequenz im untersuchten Bereich, wie dies auch bei anderen Proben der Fall ist. Der Einfluss des BST-Pulvers auf den Verlust ist nicht sehr ausgeprägt. Ein leicht erhöhter Verlustfaktor ist bei den Schichten mit Cu-F dotierten BST zu erkennen. Er kann vermutlich mit dem hohen Verlustfaktor von Cu-F dotierten BST erklärt werden.

Die feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der bei 1000 °C gesinterten Kompositschichten ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Wie bei anderen Schichten ist eine Zunahme der Steuerbarkeit mit steigender Feldstärke zu sehen. Beim Kompositsystem mit AF32-Gläsern zeigen die Schichten trotz niedriger Permittivität und Dichte eine höhere Steuerbarkeit als Cu-F-BST-AF32-Schichten. Demgegenüber ist die Steuerbarkeit beim Kompositsystem mit AF45-Gläsern nicht durch das BST-Pulver beeinflusst. Die beide Kurven zeigt nahezu einen identischen Verlauf.

Der Vergleich der Steuerbarkeit weist wiederum darauf hin, dass der Haupteinflussfaktor der Steuerbarkeit in Kompositschichten nicht zwangsläufig die Permittivität von BST im ungesteuerten Zustand ist. Das Gefüge und die Fremdphasenbildung der gesinterten Schichten könnten hierbei eine wichtige Rolle spielen. Die erhöhte Steuerbarkeit von AF32-Schichten insbesondere bei der BST900-AF32-Schicht könnte wie folgt erklärt werden: Die niedrigere Schmelztemperatur der AF45-Gläser hat bei der

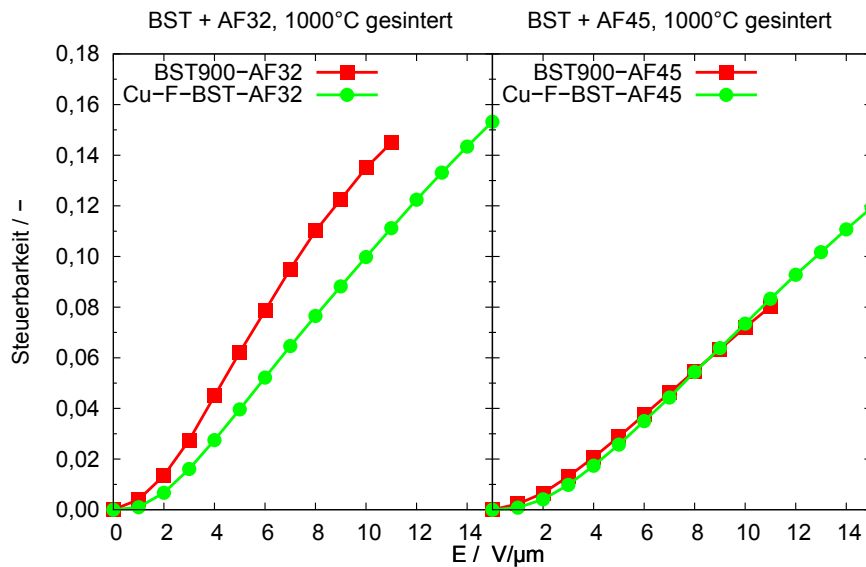


Bild 4.53: Steuerbarkeit der bei 1000 °C gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und undotierten BST.

1000 °C gesinterten Dickschicht eine bessere Benetzung der Körner durch das Glas zur Folge, die weiterhin zu einer lokalen Verdichtung der Körner führt. Bedingt durch die diffusionsgesteuerten Sinterprozesse bildet sich die Fremdphase meist im Bereich des Sinterhalses. Die entstehenden unsteuerbaren kristallinen Phasen fungieren als parallel geschaltete Kondensatoren neben den steuerbaren Sinterhälsen, die die gesamte Steuerbarkeit reduzieren. Aufgrund der höheren Schmelztemperatur der AF32-Gläser ist die Fremdphasenbildung nicht so stark ausgeprägt wie bei der Schicht mit AF45-Gläsern. Deshalb wird die Steuerbarkeit der Schicht nicht erheblich dadurch beeinflusst.

Fazit

Die Schichten aus glaskeramischen Kompositen zeigt eine niedrigere Permittivität im Bereich von 30 bis 80 im Vergleich zu den Dickschichten aus reinem BST. Außerdem ist die Permittivität der Schichten von der Sintertemperatur abhängig. Die Permittivität der Schichten nimmt mit steigender Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C deutlich zu. Der Einfluss der verwendeten BST auf die Permittivität der Schichten kann ebenfalls beobachtet werden. Die Schicht Cu-F-BST-AF32-1000 mit Cu-F dotiertem BST und die Schicht BST900-AF32-1000 mit undotiertem BST zeigen eine Permittivität von 76 bzw. 39 bei 10 GHz im ungesteuerten Zustand.

Der Verlustfaktor der Schichten nimmt nur leicht mit steigender Sintertemperatur zu. Die verwendeten BST haben anscheinend keinen Einfluss auf den Verlustfaktor der Dickschichten.

Die Steuerbarkeit der Schichten steigt mit zunehmender Sintertemperatur von 800 °C bis 1000 °C. Dies könnte mit der zunehmenden Permittivität erklärt werden. Im Gegensatz zum eingesetzten BST hat das verwendete Glas hierbei einen Einfluss auf die Steuerbarkeit. Die bei 1000 °C gesinterten Dickschichten mit undotiertem BST und Glas AF32 zeigt trotz niedriger Permittivität und Dichte eine höhere Steuerbarkeit bei gleicher Frequenz und Feldstärke. Damit ist es möglich, beim Erhalt der hohen Steuerbarkeit die Permittivität der Schicht durch das verwendete BST einzustellen. Dies kommt dem Entwurf der Mikrowellenbauteile sehr zugute.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die bei 1000 °C gesinterten Dickschichten aus BST-Glaskomposite eine geringe Porosität, einen niedrigen Verlustfaktor und eine relative hohe Steuerbarkeit aufweisen. Allerdings muss die Sintertemperatur der Dickschichten mit der beibehaltenden hohen Güte im Hinblick auf die Integration ins LTCC-Modul weitergehend verringert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Einfluss der Prozesstechnik und von Dotierungen auf das Gefüge und die dielektrischen Eigenschaften der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten im Hochfrequenzbereich bis 40 GHz untersucht. Dabei wurde hauptsächlich versucht, den Einfluss der prozesstechnisch abgeleiteten Mikrostruktur und den Einfluss der durch Dotierung modifizierten materialspezifischen Merkmale auf die dielektrischen Eigenschaften der Dickschichten mit Hilfe der etablierten Modelle und Ansätze getrennt zu betrachten. Außerdem wurden glaskeramische Komposite auf Basis von einem undotierten und einem dotierten BST Ansatz und kommerziellen Gläsern in Hinblick auf die Erniedrigung der Sintertemperatur entwickelt.

Zur Herstellung der BST-Pulver wurde eine modifizierte Sol-Gel-Synthese für die undotierten und dotierten Ansätze verwendet. Beim Kalzinieren der undotierten Precursor wurde die Kalzinationstemperatur variiert, um die primäre Partikelgröße des BST-Pulvers zu beeinflussen. Damit ist es möglich, im nachfolgenden Sinterprozess mit Hilfe der Sintertemperatur und -zeit die Korngröße der gesinterten Dickschichten einzustellen.

Das Mikrowellensintern wurde als ein zweites Sinterverfahren für die undotierten Dickschichten verwendet. Der Einfluss der Sintertemperatur und -zeit auf das Gefüge und die dielektrischen Eigenschaften der Dickschichten wurde sowohl beim konventionellen Sintern als auch beim Mikrowellensintern untersucht. Mit Hilfe der Bildanalyse der REM-Aufnahmen konnte die Korngröße der Dickschichten quantitativ bestimmt werden. Die Kalzinationstemperatur zeigte dabei den Haupteinfluss auf die Korngröße, während die Sintertemperatur und -zeit ebenfalls auf die Morphologie der Schichten wirkt. Der Einfluss des Mikrowellensinterns auf die Korngröße ist nicht deutlich zu erkennen.

Die dielektrischen Eigenschaften der Dickschichten wurden bei Raumtemperatur im Frequenzbereich von 5 bis 40 GHz frequenz- und feldabhängig mit koplanaren Leitungen charakterisiert. An den undotierten Dickschichten konnte ein Zusammenhang zwischen dem Gefüge und den dielektrischen Eigenschaften der Schichten festgestellt werden. Die mikrowellengesinterten Schichten zeigten gegenüber den konventionell gesinterten Schichten trotz ähnlicher Mikrostruktur unterschiedliche dielektrische Eigenschaften, die wahrscheinlich auf den nicht-thermischen Effekt des Mikrowellensinterns zurückzuführen sind.

Es lassen sich grundsätzlich folgende Aussagen zu den Haupteinflussgrößen auf die dielektrischen Eigenschaften von undotierten BST-Dickschichten ableiten:

- Die primäre Partikelgröße und die damit verbundene Korngröße infolge unterschiedlicher Kalzinationstemperatur in den gesinterten Proben haben den größten Einfluss auf die Permittivität, Steuerbarkeit und den Verlustfaktor der Schichten.
- Die Steuerbarkeit der Schichten zeigte eine Abhängigkeit von dem Gefüge, bei dem das Verhältnis zwischen der Korngröße und der Größe der Sinterhalse eine wichtige Rolle spielt. Diese Ergebnisse stimmen mit einem etablierten Modell überein.
- Der nicht-thermische Effekt des Mikrowellensintens ist vermutlich für den Unterschied der dielektrischen Eigenschaften der gleich gesinterten Dickschichten zuständig.

Der zweite Aufgabenblock bestand aus Untersuchungen zum Dotierungseinfluss auf die Mikrostruktur und die dielektrischen Eigenschaften der BST Dickschichten. Dabei wurden die BST-Pulver mit einem 3d-Übergangsmetall (Fe, Co, Ni, Cu) als Akzeptor und Fluor als Donator kodotiert. Die Konzentration von Akzeptor und Donator wurde nicht verändert. Anhand einer Niederfrequenzmessung mit den Bulkkeramiken wurde festgestellt, dass der Curie-Punkt der Ferroelektrika durch Fe-F, Co-F und Ni-F Dotierung deutlich erniedrigt wird. Die Cu-F dotierte Probe zeigte dabei jedoch keine Verschiebung des Curie-Punkts. Daraus konnte abgeleitet werden, dass die Cu-Ionen höchstwahrscheinlich nicht ins Kristallgitter von BST eingebaut werden, sondern lediglich als Sinterhilfsmittel an der Korngrenze fungieren. Aus diesem Grund stellte die Cu-F dotierte Dickschicht die größte Korngröße dar, die weiterhin für die deutlich erhöhte Permittivität und Steuerbarkeit im Hochfrequenzbereich verantwortlich ist. Demgegenüber zeigten die Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten etwa kleinere Permittivität und Steuerbarkeit als die undotierten Dickschichten, was mit der Erniedrigung des Curie-Punkts und der Ausbildung eines inneren Felds durch die Akzeptordefekte und Sauerstoffleerstellen erklärt werden könnte. Ein weiterer Effekt der Fe-F, Co-F und Ni-F Dotierungen ist, dass der Verlustfaktor der Fe-F, Co-F und Ni-F dotierten Dickschichten im Vergleich zu undotierten Dickschichten reduziert wird.

Zur detaillierten Klärung des Einfluss einer Fluoridkodotierung auf den mit verschiedenen Akzeptoren dotierten BST-Dickschichten sowie zum Verständnis der verschiedenen Verlustmechanismen im Hochfrequenzbereich sind weitere Untersuchungen mit gängigen chemisch-physikalischen Messmethoden unerlässlich.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnissen wurde der prozesstechnische Einfluss auf die Eigenschaften der dotierten Dickschichten untersucht. Zum einen wurde der Einfluss der Sinterzeit bei allen Dotierungen ermittelt. Zum anderen wurden zwei unterschiedlichen Mahlprozesse bei den Co-F dotierten BST-Pulvern eingesetzt, um die Korngröße und die Packungsdichte im ungesinterten Zustand zu variieren. Die Ergebnisse zeigten, dass die 10h gesinterten Schichten eine höhere Steuerbarkeit zeigen, während die Permittivität und der Verlustfaktor der Schichten nur bedingt durch die Sinterzeit beeinflussen konnte. Die erhöhte Steuerbarkeit in 10h gesinterten Schichten ist wahrscheinlich

auf die Fluorgehalte zurückzuführen. Im Vergleich zum Einfluss der Sinterzeit zeigte der Mahlprozess einen starken Einfluss auf die Korngröße und damit auf die Permittivität und Steuerbarkeit der Dickschichten.

Aus den Ergebnissen ergibt sich ein hohes Anwendungspotential für kodotierte Dickschichten, vor allem im Frequenzbereich unter 10 GHz. Durch das Modifizieren der Materialeigenschaften über Fluoridierung und Dotierung mit möglichen Akzeptoren sowie auch die Beeinflussung der Mikrostruktur über der Variation der Prozessparameter ist es möglich, BST-Dickschichten entsprechend den Anforderungen verschiedener Hochfrequenzbauteile maßgeschneidert herzustellen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines BST-Glaskomposits in Hinblick auf die Erniedrigung der Sintertemperatur. Da die Steuerbarkeit dieses Komposits im Vordergrund steht, wurde für das BST-Glaskomposit das Cu-F dotierte BST mit der höchsten Steuerbarkeit neben dem undotierten BST ausgewählt. Zwei Glassorten der Firma Schott dienten als niedrigschmelzende Phase. Die BST-Glaskomposite zeigten eine deutlich erhöhte Sinteraktivität als reines BST. Jedoch wiesen die bei 1000 °C gesinterten Dickschichten noch eine gewissen Porosität auf. Dies ist eventuell auf den geringen Feststoffgehalt in der Siebdruckpaste zurückzuführen. Die maximale Steuerbarkeit der bei 1000 °C gesinterten Dickschichten aus BST-Glaskomposit zeigt je nach Zusammensetzung einen Wert im Bereich von 7 bis 15%.

Ein mögliche Weiterentwicklung von BST-Glaskompositen stellt der Einsatz niedrigschmelzender Gläser dar, welche deutlich weniger reaktiv mit BST sind. Eine andere Möglichkeit ist Verwendung von alternativen Formgebungsverfahren wie EPD und Ink-Jet Printing, die mehr Flexibilität und höhere Gründichte bieten, um die Leistungsfähigkeit der Dickschichten zu verbessern.

Literaturverzeichnis

- [1] GEVORGIAN, S.: *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*. Springer London, 2009
- [2] DITUM, Caroline M. ; BUTTON, Tim W.: Screen printed barium strontium titanate films for microwave applications. In: *Journal of European Ceramic Society* 23 (2003), S. 2693–2697
- [3] ZIMMERMANN, Frédéric: *Steuerbare Mikrowellendielektrika aus Polykristallinen Dickschichten*, Universität Karlsruhe, Diss., 2003
- [4] ZIMMERMANN, F. ; VOIGTS, M. ; MENESKLOU, W. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ and BaZr_{0,3}Ti_{0,7}O₃ thick films as tunable microwave dielectrics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 6, S. 1729–1733. – Electroceramics VIII
- [5] PAUL, F.: *Dotierte Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dickschichten als steuerbare Dielektrika: Pulversynthese und dielektrische Eigenschaften*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Diss., 2006
- [6] GIERE, A. ; ZHOU, X. ; PAUL, F. ; SAZEGAR, M. ; ZHENG, Y. ; MAUNE, H. ; BINDER, J. R. ; JAKOBY, R.: Barium strontium titanate thick-films: dependency between dielectric performance and their morphology. In: *Frequenz* 62 (2008), Nr. 3-4, S. 47–51
- [7] SU, B. ; BUTTON, T. W.: Interactions between barium strontium titanate (BST) thick films and alumina substrates. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 15, S. 2777–2781
- [8] SU, B. ; BUTTON, T. W.: The processing and properties of barium strontium titanate thick films for use in frequency agile microwave circuit applications. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 15, S. 2641–2645
- [9] PAUL, F. ; GIERE, A. ; MENESKLOU, W. ; BINDER, J.R. ; SCHEELE, P. ; JAKOBY, R. ; HAUSSELT, J.: Influence of Fe-F-co-doping on the dielectric properties of Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ thick-films. In: *International Journal of Materials Research* 10 (2008)
- [10] MENZ, W. ; MOHR, J.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, 2 Aufl. VCH Weinheim, 1997
- [11] BAILEY, A. ; FOLEY, W. ; HAGEMAN, M. ; MURRAY, C. ; PILOTO, A. ; SPARKS, K. ; ZAKI, K.: Miniature LTCC filters for digital receivers. In: *Microwave*

- Symposium Digest, 1997., IEEE MTT-S International Bd. 2, 1997, S. 999–1002 vol.2*
- [12] ISHIZAKI, T. ; MIYAKE, H. ; YAMADA, T. ; KAGATA, H. ; KUSHITANI, H. ; OGAWA, K.: A first practical model of very small and low insertion loss laminated duplexer using LTCC suitable for W-CDMA portable telephones. In: *Microwave Symposium Digest., 2000 IEEE MTT-S International Bd. 1, 2000, S. 187–190 vol.1*
- [13] DE FLAVIIS, F. ; ALEXOPOULOS, N.G. ; STAFSUDD, O.M.: Planar microwave integrated phase-shifter design with high purity ferroelectric material. In: *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* 45 (1997), Nr. 6, S. 963–969
- [14] DERNOVSEK, O. ; EBERSTEIN, M. ; SCHILLER, W.A ; NAEINI, A. ; PREU, G. ; WERSING, W.: LTCC glass-ceramic composites for microwave application. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 10-11, S. 1693–1697. – ISSN 0955–2219
- [15] DELENIV, A. ; ERIKSSON, A. ; GEVORGIAN, S.: Design of narrow-band tunable band-pass filters based on dual mode SrTiO_3 disc resonators. In: *Microwave Symposium Digest, 2002 IEEE MTT-S International Bd. 2, 2002, S. 1197–1200*
- [16] EBERSTEIN, Markus ; SCHILLER, Wolfgang A.: Neue niedrig sinternde Mikrowellenkeramik für Anwendungen in der mobilen Kommunikationstechnik. In: *Keramische Zeitschrift* 5 (2003), S. 344–348
- [17] PALUKURU, Vamsi K. ; PERÄNTIE, Jani ; KOMULAINEN, Mikko ; TICK, Timo ; JANTUNEN, Heli: Tunable microwave devices using low-sintering-temperature screen-printed barium strontium titanate (BST) thick films. In: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010), Nr. 2, S. 389–394. – Electroceramics XI Special Issue
- [18] MÜNCH, Waldemar von: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. Stuttgart: B. G. Teubner, 1993
- [19] TAGANTSEV, A. K. ; SHERMAN, V. O. ; ASTAFIEV, K. F. ; VENKATESH, J. ; SETTER, N.: Ferroelectric materials for microwave tunable applications. In: *Journal Of Electroceramics* 11 (2003), Nr. 1-2, S. 5–66
- [20] VENDIK, O. G. ; ZUBKO, S. P. ; NIKOL'SKI, M. A.: Microwave loss-factor of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ as a function of temperature, biasing field, barium concentration, and frequency. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 12, S. 7448–7452
- [21] MENESKLOU, W. ; PAUL, F. ; ZHOU, X. ; ELSENHEIMER, H. ; BINDER, J. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Nonlinear ceramics for tunable microwave devices part I: materials properties and processing. In: *Microsystem Technologies* 17 (2011), S. 203–211

- [22] VENDIK, Orest G. ; TER-MARTIROSYAN, Leon T. ; ZUBKO, Svetlana P.: Microwave losses in incipient ferroelectrics as functions of the temperature and the biasing field. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 2, S. 993–998
- [23] IVERS-TIFFÉE, Waldemar Ellen ; M. Ellen ; Münch ; IVERS-TIFFÉE, Waldemar Ellen ; M. Ellen ; Münch (Hrsg.): *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 10. bearbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2007
- [24] SCHAUMBURG, Hanno: *Keramik*. Stuttgart: B. G. Teubner, 1994
- [25] KWESTROO, W. ; PAPIING, H. A. M.: The Systems BaO-SrO-TiO₂, BaO-CaO-TiO₂, and SrO-CaO-TiO₂. In: *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1959), Nr. 6, S. 292–299
- [26] BASMAJIAN, J. A. ; DEVRIES, R. C.: Phase Equilibria in the System BaTiO₃-SrTiO₃. In: *Journal of the American Ceramic Society* 40 (1957), Nr. 11, S. 373–376
- [27] MCQUARRIE, M.: Structural Behavior in the System (Ba, Ca, Sr) TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 38 (1955), Nr. 12, S. 444–449
- [28] VENDIK, O. G. ; ZUBKO, S. P.: Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 9, S. 5343–5350
- [29] JEON, JH: Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. In: *Journal Of The European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 6, S. 1045–1048. – 8th International Conference on Electronic Ceramics and Their Applications (ELECTROCERAMICS VIII), Rome, ITALY, AUG 25-28, 2002
- [30] VENDIK, G. ; HOLLMANN, E. K. ; KOZYREN, A. B. ; PRUDAN, A. M.: Ferroelectric tuning of planar and bulk microwave devices. In: *Journal of Superconductivity* 12 (1999), Nr. 2, S. 325–38
- [31] PHULE, P. P. ; RISBUD, S. H.: Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials In the BaO-TiO₂ System. In: *Journal of Materials Science* 25 (1990), Nr. 2B, S. 1169–1183
- [32] BRINKER, G.W. C.J.; S. C.J.; Scherer: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego London: Academic Press, 1990
- [33] POTDAR, H. S. ; DESHPANDE, S. B. ; DESHPANDE, A. S. ; KHOLLAM, Y. B. ; PATIL, A. J. ; PRADHAN, S. D. ; DATE, S. K.: Simplified chemical route for the synthesis of barium titanyl oxalate (BTO). In: *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001), Nr. 7, S. 613–623

- [34] SCHUBERT, N. U.; H. U.; Hüsing: *Synthesis of Inorganic Materials. 1.* Weinheim: Wiley-VCH, 2000
- [35] VOLLATH, D. ; SZABO, D. V. ; HAUSSELT, J.: Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites. In: *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997), Nr. 11, S. 1317–1324
- [36] RAO, J.B.L. ; PATEL, D.P. ; KRICHEVSKY, V.: Voltage-controlled ferroelectric lens phased arrays. In: *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on* 47 (1999), Nr. 3, S. 458–468
- [37] HU, M. ; ZHUO, Y. ; WANG, S. ; TIAN, Y.: Study on dielectric and tunable properties of Cr-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films by RF sputtering. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), S. 3162–3165
- [38] PERVEZ, N. K. ; HANSEN, P. J. ; YORK, R. A.: High tunability barium strontium titanate thin films for RF circuit applications. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 19, S. 4451–4453
- [39] GONG, J. ; CHENG, J. ; ZHU, W. ; YU, S. ; WU, W. ; MENG, Z.: Improvement in dielectric and tunable properties of Fe-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films grown by pulsed-laser deposition. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 54 (December), Nr. 12, S. 2579–2582
- [40] ZHU, X. H. ; ZHENG, D. N. ; PENG, W. ; LI, J. ; CHEN, Y. F.: Enhanced dielectric properties of Mn doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition. In: *Materials Letters* 60 (2006), Nr. 9-10, S. 1224–1228
- [41] LIM, M. H. ; KIM, H. S. ; KIM, N. Y. ; KIM, H. G. ; KIM, I. D. ; MOON, S. E. ; KWAK, M. H. ; RYU, H. C. ; LEE, S. J.: Frequency and voltage dependent dielectric properties of Ni-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films. In: *Journal Of Electroceramics* 13 (2004), Nr. 1-3, S. 239–243
- [42] VAN BUSKIRK, Peter ; ROEDER, Jeffrey F. ; BAUM, Thomas H. ; BILODEAU, Steven M. ; RUSSELL, Michael W. ; JOHNSTON, Stephen T. ; CARL, Ralph J. ; DESROCHERS, Deborah J. ; HENDRIX, Bryan C. ; HINTERMAIER, Frank: Common and unique aspects of perovskite thin film CVD processes. In: *Integrated Ferroelectrics: An International Journal* 21 (1998), Nr. 1, S. 273–289
- [43] VAN BUSKIRK, P.C. ; GARDINER, R. ; KIRLIN, P.S. ; KRUPANIDHI, S.B.: MOCVD growth of BaTiO_3 in an 8" single-wafer CVD reactor. In: *Applications of Ferroelectrics, 1992. ISAF '92., Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on*, 1992, S. 340–343
- [44] TOMBAK, A. ; AYGUAVIVES, F.T. ; MARIA, J.-P. ; STAUF, G.T. ; KINGON, A.I. ; MORTAZAWI, A.: Tunable RF filters using thin film barium strontium titanate based capacitors. In: *Microwave Symposium Digest, 2001 IEEE MTT-S International* Bd. 3, 2001, S. 1453–1456 vol.3

- [45] TAHAN, Danielle M. ; SAFARI, Ahmad ; KLEIN, Lisa C.: Preparation and characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films by a sol-gel technique. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 6, S. 1593–1598
- [46] KAGEYAMA, K. ; SAKURAI, A. ; ANDO, A. ; SAKABE, Y.: Thickness effects on microwave properties of (Ba,Sr) TiO_3 films for frequency agile technologies. In: *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006), Nr. 10-11, S. 1873 – 1877. – Papers Presented at the Third International Conference on Microwave Materials and their Applications - MMA2004 Inuyama, Japan
- [47] MALIC, B. ; BOERASU, L. ; MANDELJC, M. ; KOSEC, M. ; SHERMAN, V. ; YAMADA, T. ; SETTER, N. ; VUKADINOVIC, M.: Processing and dielectric characterization of $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ thin films on alumina substrates. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), Nr. 8-9, S. 2945–2948. – Papers Presented at the Fourth International Conference on Microwave Materials and their Applications - MMA2006, Oulu, Finland - MMA2006, Fourth International Conference on Microwave Materials and their Applications
- [48] JOSHI, P. C. ; COLE, M. W.: Mg-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave applications. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 2, S. 289–291
- [49] COLE, M. W. ; HUBBARD, C. ; NGO, E. ; ERVIN, M. ; WOOD, M. ; GEYER, R. G.: Structure-property relationships in pure and acceptor-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave device applications. In: *Journal Of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 1, S. 475–483
- [50] JEON, Y. A. ; SEO, T. S. ; YOON, S. G.: Effect of Ni doping on improvement of the tunability and dielectric loss of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films for microwave tunable devices. In: *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 40 (2001), Nr. 11, S. 6496–6500
- [51] COLE, M. W. ; JOSHI, P. C. ; ERVIN, M. H. ; WOOD, M. C. ; PFEFFER, R. L.: The influence of Mg doping on the materials properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications. In: *Thin Solid Films* 374 (2000), S. 34–41
- [52] YU, D ; LIU, Q. ; LIU, Q.: Dielectric and luminescent properties of rare earth-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films. In: *Acta Physico-Chimica Sinica* 24 (2008), S. 695–699
- [53] GUO, H. ; GAO, W. ; YOO, J.: The effect of sintering on the properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ferroelectric films produced by electrophoretic deposition. In: *Materials Letters* 58 (2004), S. 1387–1391
- [54] KAYDANOVA, T. ; MIEDANER, A. ; PERKINS, J. D. ; CURTIS, C. ; ALLEMAN, J. L. ; GINLEY, D. S.: Direct-write inkjet printing for fabrication of barium strontium titanate-based tunable circuits. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), Nr. 7-8, S. 3820–3824

- [55] MCNEAL, Mark P. ; JANG, Sei-Joo ; NEWNHAM, Robert E.: The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate BaTiO₃. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 6, S. 3288–3297
- [56] ZHANG, L. ; ZHONG, L. ; WANG, C. L. ; ZHANG, P. L. ; WANG, Y. G.: Dielectric properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics with different grain size. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 168 (1998), Nr. 2, S. 543–548
- [57] ZIMMERMANN, F ; VOIGTS, M ; WEIL, C ; JAKOBY, R ; WANG, P ; MENESKLOU, W ; IVERS-TIFFÉE, E: Investigation of barium strontium titanate thick films for tunable phase shifters. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 10-11, S. 2019–2023
- [58] BINNER, JGP ; VAIDHYANATHAN, B: Microwave sintering of ceramics: What does it offer? In: MANDAL, H AND OVECOGLU, L (Hrsg.): *Euro Ceramics VIII, Pts 1-3* Bd. 264-268. 2004. – ISBN 0–87849–946–6, S. 725–730
- [59] BIRNBOIM, A. ; GERSHON, D. ; CALAME, J. ; BIRMAN, A. ; CARMEL, Y. ; RODGERS, J. ; LEVUSH, B. ; BYKOV, Y. V. ; EREMEEV, A. G. ; HOLOPTSEV, V. V. ; SEMENOV, V. E. ; DADON, D. ; MARTIN, P. L. ; ROSEN, M. ; HUTCHEON, R.: Comparative study of microwave sintering of zinc oxide at 2.45, 30, and 83 GHz. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 6, S. 1493–1501
- [60] BYKOV, YV ; RYBAKOV, KI ; SEMENOV, VE: High-temperature microwave processing of materials. In: *Journal Of Physics D-applied Physics* 34 (2001), Nr. 13, S. R55–R75
- [61] LINK, G. ; FEHER, L. ; THUMM, M. ; RITZHAUPT-KLEISSL, H. J. ; BOHME, R. ; WEISENBURGER, A.: Sintering of advanced ceramics using a 30-GHz, 10-kW, CW industrial gyrotron. In: *Ieee Transactions On Plasma Science* 27 (1999), Nr. 2, S. 547–554
- [62] LUO, J. R. ; HUNYAR, C. ; FEHER, L. ; LINK, G. ; THUMM, M. ; POZZO, P.: Potential advantages for millimeter-wave heating of powdered metals. In: *International Journal Of Infrared And Millimeter Waves* 25 (2004), Nr. 9, S. 1271–1283
- [63] RHEE, S.: *Mikrowellenprozessechnik für keramische Werkstoffe der Mikrosystemtechnik*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Diss., 2002
- [64] RHEE, S. ; SHROUT, T. R. ; LINK, G. ; THUMM, M.: Investigation of high frequency (2.45 GHz, 30 GHz) sintering of Pb-based ferroelectrics. In: *Journal Of The Ceramic Society Of Japan* 111 (2003), Nr. 5, S. 312–317
- [65] RITZHAUPT-KLEISSL, H. J. ; LINK, G.: Millimeter wave sintering of ceramics. In: *CFI-Ceramic Forum International* 76 (1999), Nr. 1-2, S. 28–32

- [66] WROE, R. ; ROWLEY, A. T.: Evidence for a non-thermal microwave effect in the sintering of partially stabilized zirconia. In: *Journal of Materials Science* 31 (1996), S. 2019–2026
- [67] THAKUR, OP ; PRAKASH, C ; AGRAWAL, DK: Dielectric behavior of $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ ceramics sintered by microwave. In: *Materials Science And Engineering B-solid State Materials For Advanced Technology* 96 (2002), Nr. 3, S. 221–225
- [68] RYBAKOV, K. I. ; SEMENOV, V. E.: Possibility of plastic-deformation of an ionic-crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric-field. In: *Physical Review B* 49 (1994), Nr. 1, S. 64–68
- [69] RYBAKOV, K. I. ; SEMENOV, V. E. ; LINK, G. ; THUMM, M.: Preferred orientation of pores in ceramics under heating by a linearly polarized microwave field. In: *Journal Of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 8
- [70] Kapitel 3.6.2.2. In: LINK, G. ; MIKSCH, S. ; THUMM, M.: *Nicht-thermische Effekte beim Mikrowellensintern von ZrO_2 Keramik, Technische Keramische Werkstoffe*. Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst, 2008
- [71] BOOSKE, J. H. ; COOPER, R. F. ; FREEMAN, S. A. ; RYBAKOV, K. I. ; SEMENOV, V. E.: Microwave ponderomotive forces in solid-state ionic plasmas. In: *Physics of Plasmas* 5 (1998), Nr. 5, S. 1664–1670
- [72] BIRNBOIM, A. ; CALAME, J. P. ; CARMEL, Y.: Microfocusing and polarization effects in spherical neck ceramic microstructures during microwave processing. In: *Journal Of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 1, S. 478–482
- [73] SHANNON, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976), Nr. 5, S. 751–767
- [74] DRAHUS, M. D. ; JAKES, P. ; ERDEM, E. ; EICHEL, R. A.: Defect structure of the mixed ionic-electronic conducting $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_x$ solid-solution system - Change in iron oxidation states and defect complexation. In: *Solid State Ionics* 184 (2011), S. 47–51. – EMRS Symposium on Solid State Ionics - Exploring Chemical and Structural Complexity of Novel Ion Conductors, Strasbourg, FRANCE, JUN 07-10, 2010
- [75] HAGEMANN, HJ ; IHRIG, H: Valence change and phase-stability of 3d-doped BaTiO_3 annealed in oxygen and hydrogen. In: *Physical Review B* 20 (1979), Nr. 9, S. 3871–3878
- [76] TZING, W. H. ; TUAN, W. H.: Effect of NiO addition on the sintering and grain growth behaviour of BaTiO_3 . In: *Ceramics International* 25 (1999), Nr. 1, S. 69 – 75

- [77] IHRIG, H: Phase-stability of BaTiO_3 as a function of doped 3d elements - experimental-study. In: *Journal Of Physics C-solid State Physics* 11 (1978), Nr. 4, S. 819–827
- [78] LANGHAMMER, Hans T. ; MÜLLER, Thomas ; BÖTTCHER, Rolf ; ABICHT, Hans-Peter: Crystal structure and related properties of copper-doped barium titanate ceramics. In: *Solid State Sciences* 5 (2003), Nr. 7, S. 965 – 971
- [79] MERKLE, Rotraut ; MAIER, Joachim: Defect association in acceptor-doped SrTiO_3 : case study for FeV and MnV. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), S. 2297–2303
- [80] LOHKAMPER, R ; NEUMANN, H ; ARLT, G: Internal bias in acceptor-doped BaTiO_3 ceramics - numerical evaluation of increase and decrease. In: *Journal Of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 8, S. 4220–4224
- [81] RADHAPIYARI, Laishram ; THAKUR, O. P. ; PRAKASH, Chandra: Structural and dielectric properties of the system $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$. In: *Materials Letters* 57 (2003), Nr. 12, S. 1824–1829
- [82] SHERMAN, V. O. ; TAGANTSEV, A. K. ; SETTER, N. ; IDDLIS, D. ; PRICE, T.: Ferroelectric-dielectric tunable composites. In: *Journal Of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 7, S. 074104
- [83] SHERMAN, V. O. ; TAGANTSEV, A. K. ; SETTER, N.: Model of a low-permittivity and high-tunability ferroelectric based composite. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 16, S. 162901
- [84] BRUGGEMANN, D.A.G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 7 (1935), S. 636–664
- [85] GIERE, Andre: *Material- und Bauteiloptimierung steuerbarer Mikrowellenkomponenten mit nichtlinearen Ferroelektrika*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2009
- [86] SCHOTT AG: *Spezifikation AF 32*. http://www.schott.com/special_applications/german/products/thinglass/af32/, 12 2007
- [87] SCHOTT AG: *Spezifikation AF 45*. http://www.schott.com/special_applications/german/products/thinglass/af45/, 01 2008
- [88] WEIL, Carsten: *Passiv Steuerbare Mikrowellenphasenschieber auf der Basis nichtlinearer Dielektrika*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2003
- [89] W.F. HEMMINGER, H.K. C.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer, 1989

- [90] HESSE, Manfred ; MAIER, Herbert ; ZEEH, Bernd: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2005
- [91] GEY, Manfred H. ; GEY, Manfred H. (Hrsg.): *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik : Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. 2. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2008 (Springer-Lehrbuch)
- [92] WASCHEK, Achim: Gasadsorption und Oberflächenmeßtechnik. In: *LaborPraxis* 10 (1992)
- [93] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, Ch.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Teubner, 2009
- [94] SCHEELE, Patrick: *Steuerbare passive Mikrowellenkomponenten auf Basis hochpermittiver ferroelektrischer Schichten*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2007
- [95] HEINRICH, W: Quasi-TEM description of MMIC coplanar lines including conductor-loss effects. In: *IEEE Transactions On Microwave Theory And Techniques* 41 (1993), Nr. 1, S. 45–52
- [96] SAZEGAR, M.: *persönliche Mitteilung*. – 2010
- [97] PAUL, F. ; BINDER, J.R. ; GESSWEIN, H. ; RITZHAUPT-KLEISSL, H.-J. ; HAUSELT, J.: Synthesis of doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramic powder via a sol-freeze-granulation and freeze-drying process. In: *Ceramics International* 35 (2009), Nr. 1, S. 479–486
- [98] SOMANI, V. ; KALITA, S. J.: Synthesis and characterization of nanocrystalline Barium Strontium Titanate powder via sol-gel processing. In: *Journal Of Electroceramics* 18 (2007), Nr. 1-2, S. 57–65
- [99] MAO, C. L. ; DONG, X. L. ; ZENG, T. ; WANG, G. S. ; CHEN, S.: Formation and control of mechanism for the preparation of ultra-fine barium strontium titanate powders by the citrate precursor method. In: *Materials Research Bulletin* 42 (2007), Nr. 9, S. 1602–1610
- [100] ADELHELM, C.: Analysenbericht 289-293/2007 / Institut für Angewandte Materialien, Angewandte Werkstoffphysik, KIT. 2007. – Forschungsbericht
- [101] ADELHELM, C.: Analysenbericht 283-288/2010 / Institut für Angewandte Materialien, Angewandte Werkstoffphysik, KIT. 2010. – Forschungsbericht
- [102] H.C. STARCK GMBH, Analytical S.: *Prüfbericht vom 19.09.2007, Proben-Nr.: 683603-683606*. 2007
- [103] H.C. STARCK GMBH, Analytical S.: *Prüfbericht vom 22.08.2008, Proben-Nr.: 713254-713257*. 2008

- [104] H.C. STARCK GMBH, Analytical S.: *Prüfbericht vom 07.10.2010, Proben-Nr.: 762516-762524*. 2010
- [105] H.C. STARCK GMBH, Analytical S.: *Prüfbericht vom 24.11.2010, Proben-Nr.: 765345-765352*. 2010
- [106] SHARMA, R. K. ; CHAN, N.-H. ; SMYTH, D. M.: Solubility of TiO_2 in BaTiO_3 . In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), Nr. 8, S. 448–451
- [107] WANG, S. F. ; YANG, T. C. K. ; HUEBNER, W. ; CHU, J. P.: Liquid-phase sintering and chemical inhomogeneity in the BaTiO_3 - BaCO_3 -LiF system. In: *Journal Of Materials Research* 15 (2000), Nr. 2, S. 407–416
- [108] ENDO, Tadashi ; KOBAYASHI, Tetsuro ; SATO, Tsugio ; SHIMADA, Masahiko: High pressure synthesis and electrical properties of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{F}_x$. In: *Journal of Materials Science* 25 (1990), Nr. 1, S. 619–623
- [109] MAKOVEC, D ; DROFENIK, M ; BAKER, J: Fluorine as a donor dopant in barium titanate ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 3, S. 495–500
- [110] GÜNZLER, Hans-Ulrich Helmut ; G. Helmut ; Gremlich: *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2003
- [111] SALMANG, H. ; H.SCHOLZE: *Keramik*. Springer, 2007
- [112] GRANQVIST, C. G. ; BUHRMAN, R. A.: Ultrafine metal particles. In: *Journal of Applied Physics* 47 (1976), Nr. 5, S. 2200–2219
- [113] RAHAMAN, M.N.: *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2008
- [114] KUCZYNSKI, G.C.: Self-diffusion in sintering of metal particles. In: *Trans. AIME* 185 (1949), S. 169
- [115] KINGERY, WD ; BERG, M: Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. In: *Journal Of Applied Physics* 26 (1955), Nr. 10, S. 1205–1212
- [116] COBLE, RL: Initial sintering of alumina and hematite. In: *Journal Of The American Ceramic Society* 41 (1958), Nr. 2, S. 55–62
- [117] JOHNSON, DL ; CUTLER, IB: Diffusion sintering .1. initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts. In: *Journal Of The American Ceramic Society* 46 (1963), Nr. 11, S. 541–545
- [118] WERSING, W. ; LUBITZ, K. ; MOHAUPT, J.: Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. In: *Ferroelectrics* 68 (1986), Nr. 1, S. 77–97
- [119] RAYMOND, MV ; SMYTH, DM: Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. In: *journal Of Physics And Chemistry Of Solids* 57 (1996), Nr. 10,

- S. 1507–1511. – 3rd Williamsburg Workshop On Fundamental Experiments On Ferroelectrics, Williamsburg, VA, Feb 05-08, 1995
- [120] LEE, Ying-Chieh ; HUANG, Yen-Lin: Effects of CuO doping on the microstructural and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 11, S. 2661–2667
- [121] DERLING, S. ; MÜLLER, Th. ; ABICHT, H.-P. ; FELGNER, K.-H. ; LANGHAMMER, H. T.: Copper oxide as a sintering agent for barium titanate based ceramics. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), S. 1425–1431
- [122] KARASAWA, Jun'ichi ; FUKAMI, Tatsuo: Anomalous dielectric relaxation in nickel-doped barium-strontium titanate ceramics. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994), Nr. Part 1, No. 9A, S. 4936–4939
- [123] SU, B. ; BUTTON, T. W.: Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 3, S. 1382–1385
- [124] LIANG, R.H. ; DONG, X.L. ; XIANG, P.H. ; LI, H.D.: Effect of Co_2O_3 doping on the dielectric and tunable properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 43 (2004), Nr. 1, S. 201–204
- [125] GAO, L. N. ; SONG, S. N. ; ZHAI, J. W. ; YAO, X.: Improvement of dielectric properties of graded Co-doped ($\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$) TiO_3 thin films fabricated by sol-gel method. In: *Ferroelectrics* 357 (2007), S. 142–147
- [126] ZHANG, Yuanyuan ; WANG, Genshui ; CHEN, Ying ; CAO, Fei ; YANG, Lihui ; DONG, Xianlin: Effect of donor, acceptor, and donor-acceptor codoping on the electrical properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 11, S. 2759–2761
- [127] TZING, W.H ; TUAN, W.H ; LIN, H.L: The effect of microstructure on the electrical properties of NiO-doped BaTiO_3 . In: *Ceramics International* 25 (1999), Nr. 5, S. 425 – 430
- [128] MCGEARY, RK: Mechanical packing of spherical particles. In: *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961), Nr. 10, S. 513–522
- [129] CUMBERLAND, R.J. D.J.; C. D.J.; Crawford: *The Packing of Particles*. Elsevier, 1987
- [130] GEMEINERT, M.: *Über LTCC-Werkstoffe aus dem Stoffsystem $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$* , BAM-Eigenverlag, Diss., 2009. – 1–139 S.
- [131] ISAKA, N. ; OHKAWA, K. ; KIYONO, H. ; ITOH, H. ; TAKAHASHI, J.: Effects of glass components on crystallization and dielectric properties of BST glass-ceramics. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 19 (2008), Nr. 12, S. 1233–1239

- [132] ZHANG, Dou ; BUTTON, Tim W. ; SHERMAN, Vladimir O. ; TAGANTSEV, Alexander K. ; PRICE, Tim ; IDDLES, David: Effects of glass additions on the microstructure and dielectric properties of barium strontium titanate (BST) ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010), Nr. 2, S. 407–412. – Electroceramics XI Special Issue
- [133] SENGUPTA, L. C. ; STOWELL, S. ; NGO, E. ; ODAY, M. E. ; LANCTO, R.: Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phased array antennas. In: *Integrated Ferroelectrics* 8 (1995), Nr. 1-2, S. 77–88

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die idealisierte Perowskitstruktur von BaTiO_3 in der kubischen oder tetragonalen Modifikation	7
2.2	Relative Permittivität von BaTiO_3 -Einkristall und Skizzen der Kristallstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur. Abbildung nach [24] . . .	7
2.3	(a) Zusammenfassung des Curiepunkts der $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Einkristalle und Keramiken in Abhängigkeit von dem Ba-Gehalt anhand der Literatur. Gefülltes Karo steht für Einkristalle. Offenes Karo, Dreieck und offener Kreis stehen für Keramiken (Abbildung nach [28]). (b) Temperaturabhängige Permittivität der 1h bei 1450 °C gesinterten $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken (Abbildung nach [29])	9
2.4	Schematische Darstellung des (a) Säulen basierten Modells, (b) Modells mit seriell geschichteten Platten und (c) Kugelmodells zur Beschreibung des Kompositsystems bestehend aus steuerbaren und nichtsteuerbaren Dielektrika [82]	18
2.5	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften (a) Permittivität (b) Verlustfaktor und (c) relative Steuerbarkeit von Volumenanteil des dielektrischen Materials. Durchgezogene Linie entspricht dem Säulen basierten Modell, Strichlinie dem Modell mit seriell geschichteten Platten und Punktlinie dem Kugelmodell. Abbildung nach [82]	19
2.6	Schematische Darstellung des zur Modellierung der Mikrostruktur von Dickschichten verwendeten Modells [6, 85]	21
2.7	(a) Die in der Simulation verwendete feldstärkeabhängige Permittivität für BST bei 30 GHz. (b) Resultierende Steuerbarkeiteffizienz in Abhängigkeit von Durchmessern des Korns und des Sinterhalses bei einer Aussteuerung der Einheitszelle von $E_{\text{eff}}=5 \text{ V}/\mu\text{m}$ nach [85]	22
3.1	Schematische Darstellung der Pulversynthese	26
3.2	Prozessablauf für die Strukturierung auf einer BST-Dickschicht	34
3.3	Darstellung der Bildbearbeitung. <i>links</i> : Originale REM-Aufnahme, <i>rechts</i> : REM-Aufnahme mit detektierten Körnern. Die Körner werden nach der maximalen Durchmesser in verschiedenen Farben klassifiziert	38
3.4	Schematische Darstellung der Schichtdickebestimmung mit der Bildanalyse	38
3.5	Schematische Darstellung des Aufbaus von Niederfrequenzmessung . .	41

3.6	Schematische Darstellung der CPW-Struktur. <i>links</i> : Schema einer CPW-Leitung, <i>rechts</i> : Lichtmikroskopaufnahme einer CPW-Leitung. Abbildung nach [94]	42
3.7	Ablauf der Materialparameterextraktion aus den HF-Streuparametern mit Hilfe der konformen Abbildung. Abbildung nach [94]	44
4.1	REM-Aufnahme des (a) undotierten und (b) Co-F dotierten Precursors im Streupräparat	48
4.2	TG-Kurven aus der thermischen Zersetzung des sprühgetrockneten Precursors unter synthetischer Luft	48
4.3	Röntgendiffraktogramm der keramischen Pulver. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d=3,964 \text{ \AA}$), + entspricht den Reflexen von orthorhombischem $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$, * entspricht den Reflexen von kubischem $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$	52
4.4	FT-IR-Spektren der kalzinierten Pulver	53
4.5	REM-Aufnahmen der (a) BST900-, (b) BST1150-, (c) Fe-F dotierten, (d) Co-F dotierten, (e) Ni-F dotierten und (f) Cu-F dotierten Pulver bei 30.000-facher Vergrößerung	55
4.6	Sinternverhalten der (a) BST900, (b)BST1150, (c) Fe-F dotierten, (d) Co-F dotierten, (e) Ni-F dotierten und (f) Cu-F dotierten Pulver	58
4.7	Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für eine Stunde gesinterten BST900-Proben. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	60
4.8	REM-Aufnahmen der Querschliffe von 1h gesinterten BST900-Dickschichten	60
4.9	Diffraktogramm der mikrowellengesinterten BST900-Proben. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	62
4.10	REM-Aufnahmen der 1h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST900-Dickschichten	64
4.11	REM-Aufnahmen der bei 1150 °C und bei 1200 °C gesinterten BST900-Proben für 1h bzw. 10h Sinterzeit	65
4.12	Summenverteilung der Korngröße der BST900-Proben für 1h bzw. 10h Sinterzeit	66
4.13	Normierte Dichtefunktion der gemessenen Korngrößenverteilungen und angefitteten Log-Normalverteilungen der 1h gesinterten BST900-Probe	66
4.14	REM-Aufnahmen der mikrowellengesinterten BST900-Schichten	69
4.15	Summenverteilungen der Korngröße von mikrowellengesinterten BST900-Schichten	69
4.16	REM-Aufnahmen der bei 1150 °C und bei 1200 °C konventionell gesinterten BST1150-Proben bei 1h bzw. 10h Sinterzeit	71

4.17	REM-Aufnahmen der mikrowellengesinterten BST1150-Schichten . . .	73
4.18	Vergleich der Korngröße d_{50} der BST900- und BST1150-Proben	75
4.19	Relative Permittivität der gesinterten BST900-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz	77
4.20	Relative Permittivität ($f=10$ GHz und $E=0$ V/ μ m) und mittlere Korngröße d_{50} der gesinterten Dickschichten in Abhängigkeit von der Sinter-temperatur	77
4.21	Permittivität der konventionell gesinterten Dickschichten $\epsilon_{r,Dickschicht}$ und berechnete Permittivität des Materials $\epsilon_{r,BST}$ in Abhängigkeit von der Korngröße d_{50}	79
4.22	Dielektrischer Verlust der gesinterten BST900-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz	80
4.23	Feldstärkeabhängiger Verlust der konventionell gesinterten Dickschichten bei 30 GHz	80
4.24	Dielektrische Steuerbarkeit in Abhängigkeit von der Steuerfeldstärke E bei $f=10$ GHz	81
4.25	Die Korrelation zwischen dem Gefüge und der Steuerbarkeit der Dickschicht. Ein zweiteilchen-Modell aus [111] ist hierbei dargestellt	83
4.26	Übersicht der Steuerbarkeiten der konventionell gesinterten Schichten .	84
4.27	Übersicht der Steuerbarkeiten der mikrowellengesinterten Schichten .	87
4.28	Einfluss der Materialssteuerbarkeit auf die resultierenden Ergebnisse aus der NL3D-FDTD-Simulation	88
4.29	Diffraktogramm der 1h gesinterten dotierten Dickschichten. (hkl) entspricht den Netzebenen des kubischen $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht Reflexen des Al_2O_3 -Substrats.	91
4.30	REM-Aufnahmen der Anschliffe von 1h und 10h gesinterten Co-F dotierten Dickschichten.	91
4.31	REM-Aufnahme der 1h bei 1200 °C gesinterten dotierten Dickschichten	93
4.32	Summenverteilung der Korngröße in 1200 °C 1h gesinterten Dickschichten	94
4.33	Temperaturabhängige Messung der Permittivität und des Verlustfaktors der gesinterten Pellets ($f=1$ kHz)	97
4.34	Frequenzabhängige Permittivitäten und Verlustfaktoren (<i>oben</i>) und feldstärkeabhängige Steuerbarkeit (<i>unten</i>) der dotierten Dickschichten, 1h bei 1200 °C gesintert	99
4.35	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der 1h gesinterten dotierten Dickschichten bei 30 GHz	101
4.36	Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der 1h und 10h gesinterten Dickschichten bei 10GHz.	104

4.37	Diffraktogramme von gesinterten Dickschichten. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenchar unter Annahme eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht Reflexen von Al_2O_3 -Substrat.	108
4.38	Fluorgehalt der kalzinierten Paste im Vergleich mit den nominellen Werten bei der Synthese.	108
4.39	Zusammenfassung der KorngröÙeverteilung und der mittleren KorngröÙen d_{50}	109
4.40	Frequenzabhängige Permittivität in ungesteuertem Zustand ($E=0\text{ V}/\mu\text{m}$) und feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der 1h gesinterten Dickschichten aus den Messungen der Leitung mit einer Schlitzweite von $15\text{ }\mu\text{m}$ bei 10 GHz	111
4.41	(a) frequenzabhängiger Verlustfaktor in ungesteuertem Zustand ($E=0\text{ V}/\mu\text{m}$) und (b) feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der 1h gesinterten Dickschichten bei 10 GHz	112
4.42	Diffraktogramm von gesinterten Cu-F-BST-AF32 Dickschichten. (<i>hkl</i>) entspricht den Reflexen des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{\AA}$). * entspricht den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats.	115
4.43	Diffraktogramm von gesinterten Dickschichten in 2θ -Bereich von 20° bis 50° . (<i>hkl</i>) entspricht den Reflexen des kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964\text{ }\text{\AA}$). * entspricht den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats. Die berechneten Reflexe von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ sind in Balkendiagramm dargestellt.	116
4.44	Sinterverhalten der glaskeramischen Komposite aus Gläsern und BST900 bzw. Cu-F dotierten BST.	117
4.45	Dichte der gesinterten Pellets.	118
4.46	REM-Aufnahmen der Anschliffe von 1h bei 1000°C gesinterten Pellets.	119
4.47	REM-Aufnahmen der Anschliffe von 1h bei 1000°C gesinterten Dickschichten.	119
4.48	Relative Permittivität der Dickschichten für die Sintertemperatur von 800°C bis 1000°C	120
4.49	Verlustfaktor der Dickschichten für die Sintertemperatur von 800°C bis 1000°C	121
4.50	Steuerbarkeit der Dickschichten für die Sintertemperatur von 800°C bis 1000°C	122
4.51	Relative Permittivität der bei 1000°C gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und undotierten BST.	123
4.52	Verlustfaktor der bei 1000°C gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und undotierten BST.	124
4.53	Steuerbarkeit der bei 1000°C gesinterten Dickschichten aus Cu-F dotierten BST und undotierten BST.	125

B.1	Temperaturverlauf im Ofen für Kalzinationstemperatur von 900 °C und 1150 °C	157
B.2	Temperaturverlauf während des Mikrowellensinterns für BST1150--Schichten	157
B.3	schematische Darstellung einer siebgedruckten Struktur	158
B.4	Darstellung des Probenhalters für das Mikrowellensintern	160
B.5	Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für zehn Stunden gesinterten BST900-Proben. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	164
B.6	Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für eine Stunde gesinterten BST1150-Proben. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	164
B.7	Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für zehn Stunden gesinterten BST1150-Proben. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	165
B.8	Diffraktogramm der mikrowellengesinterten BST1150-Proben. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	165
B.9	Diffraktogramm der 10h gesinterten dotierten Dickschichten. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat	166
B.10	Diffraktogramm der gesinterten Cu-F-BST-AF45 Dickschichten. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht Reflexen des Al_2O_3 -Substrats	166
B.11	Diffraktogramm der gesinterten Dickschichten in 2 θ -Bereich von 20° bis 50°. (<i>hkl</i>) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats. Die berechneten Reflexe von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ sind in Balkendiagramm dargestellt.	167
B.12	REM-Aufnahmen der 10h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST900-Dickschichten	168
B.13	REM-Aufnahmen der 1h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST1150-Dickschichten	168
B.14	REM-Aufnahmen der 10h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST1150-Dickschichten	168
B.15	REM-Aufnahmen der Querschliffe von 10h gesinterten BST900-Dickschichten	169

B.16 REM-Aufnahmen der Querschliffe von 1h gesinterten BST1150-Dickschichten	169
B.17 REM-Aufnahmen der Querschliffe von 10h gesinterten BST1150-Dickschichten	169
B.18 REM-Aufnahmen der Querschliffe der mikrowellengesinterten Dickschichten	170
B.19 REM-Aufnahmen der 1200 °C 10h gesinterten dotierten Dickschichten .	171
B.20 REM-Aufnahmen der gesinterten Presskörper von (a) BST900, (b) Fe-F dotierten, (c) Co-F dotierten, (d) Ni-F dotierten und (e) Cu-F dotierten Pulver (Sintertemperatur=1250 °C, Haltezeit=1h)	172
B.21 REM-Aufnahmen der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlicher Pulvermischung und Sinterzeit(Draufsicht)	173
B.22 REM-Aufnahmen der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlicher Pulvermischung und Sinterzeit(Bruchkante)	174
B.23 <i>oben</i> : REM-Aufnahmen des Querschliffs der Probe BST900-1200-10h samt EDX-Linienprofilen der beteiligten Elemente. <i>unten</i> : Einzelne Linienprofile der entsprechenden Elemente mit der zugehörigen charakteristischen Röntgenemission	175
B.24 Summenverteilungen der Korngröße der BST1150-Probe für 1h bzw. 10h Sinterzeit	176
B.25 Normierte Dichtefunktion der gemessenen Korngrößenverteilungen und angefitzten Log-Normalverteilungen der 10h gesinterten BST900-Probe	176
B.26 Normierte Dichtefunktion der gemessenen Korngrößenverteilungen und angefitzten Log-Normalverteilungen der BST1150-Probe für 1h bzw. 10h Sinterzeit	177
B.27 Summenverteilungen der Korngröße der mikrowellengesinterten BST1150-Dickschichten	178
B.28 Summenverteilungen der Korngröße der dotierten Dickschichten	178
B.29 Relative Permittivität der gesinterten BST1150-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz	179
B.30 Dielektrischer Verlust der gesinterten BST1150-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz	179
B.31 Frequenzabhängige Permittivität der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	180
B.32 Frequenzabhängiger Verlustfaktor der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten im ungesintertem Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	181
B.33 Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	182

B.34	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten bei 30 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	183
B.35	Frequenzabhängige Permittivität der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	184
B.36	Frequenzabhängige Permittivität der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	185
B.37	Frequenzabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	186
B.38	Frequenzabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	187
B.39	Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	188
B.40	Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	189
B.41	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten bei 30 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	190
B.42	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten bei 30 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	191
B.43	Frequenzabhängige Permittivität und frequenzabhängiger Verlustfaktor (<i>oben</i>) und feldstärkeabhängige Steuerbarkeit (<i>unten</i>) der dotierten Dickschichten, 10h bei 1200 °C gesintert	192
B.44	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der 10h gesinterten Dickschichten bei 10GHz und 30GHz	192
B.45	Frequenzabhängige Permittivität der dotierten Dickschichten im ungesteuerten Zustand für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	193
B.46	Frequenzabhängiger Verlustfaktor der dotierten Dickschichten im ungesteuerten Zustand für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	194
B.47	Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der dotierten Dickschichten bei 10 GHz für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	195

B.48	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der dotierten Dickschichten bei 30 GHz für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	196
B.49	Frequenzabhängige Permittivität der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	197
B.50	Frequenzabhängiger Verlustfaktor der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	198
B.51	Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	199
B.52	Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	200
B.53	Frequenzabhängige Permittivität der glaskeramischen Dickschichten für verschiedene Sintertemperatur, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	201
B.54	Frequenzabhängiger Verlustfaktor der glaskeramischen Dickschichten für verschiedene Sintertemperatur, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	202
B.55	Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der glaskeramischen Dickschichten für verschiedene Sintertemperatur, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung	203

Tabellenverzeichnis

2.1	Koordinationszahlen(KZ) und effektive Ionenradien(IR) verschiedener Elemente [73]	16
3.1	Verwendete Edukte	25
3.2	Nominelle Stöchiometrie der synthetisierten BST Pulver	26
3.3	Prozessparameter des Sprühtrocknens	26
3.4	Thermische und dielektrische Eigenschaften der alkalifreien Alumino-borosilikatgläser von der Firma SCHOTT	27
3.5	Dichte und Einwaage der hergestellten BST-Glaskomposite	28
3.6	Verwendeter Pressdruck und der Durchmesser verwendeter Matrize	29
3.7	Der verwendete Mahlprozess für den BST-Pulver	30
3.8	Verwendete Zusatzstoffe und ihre Volumenanteile für Herstellung keramischer Siebdruckpaste	30
3.9	Einstellung der Siebdruckparameter für den Druck der keramischen Pasten	31
3.10	Daten zur Siebfeinheiten	31
3.11	Angewendete Charakterisierungsmethode, der Hersteller von entsprechenden Messgeräten und der Typ der Messgeräten	35
3.12	Die Parameter für Extraktion der dielektrischen Eigenschaften der Dick-schichten	43
3.13	Einfluss der Modellparameter auf den extrahierten Ergebnissen [96]	45
4.1	Onset-Temperatur und Massenverlust bei thermischer Zersetzung des Percursors	48
4.2	Auf den B-Platz nominierte Stöchiometrie der keramischen Pulver, ermittelt durch die Massenanteile aus der RFA und F-Analyse [100, 101, 102, 103, 104, 105]	49
4.3	Massenanteile der kristallinen Phasen in den kalzinierten BST-Pulvern nach der Rietveldverfeinerung und R-Faktoren der Verfeinerung. die umgerechnete Stoffmengenanteile sind in Klammer angezeigt.	52
4.4	Spezifische Oberflächen s_{BET} und berechnete Durchmesser d_{BET} der Primärpartikel von den keramischen Pulvern (mit einer theoretischen Dichte von $5,683 \text{ g/cm}^3$). Die Namen der dotierten Pulver ergeben sich aus den Namen der Sole in Tabelle 3.2	56
4.5	Medianwerte und mittels Fitting ermittelte Parameter der Korngrößen-verteilung bei BST900-Proben	67

4.6	Vergleich der mittleren Korndurchmesser d_{50} bei BST900-Proben . . .	70
4.7	Medianwerte und mittels Fitting ermittelte Parameter der Korngrößen- verteilung bei BST1150-Proben	72
4.8	Vergleich der mittleren Korndurchmesser d_{50} bei BST1150-Proben . . .	73
4.9	Zusammenfassung der Korngröße und der dielektrischen Eigenschaften aller Proben. Die relative Permittivität ϵ_r und der dielektrische Verlust $\tan \delta$ bezieht sich auf den Messwert bei $f=10$ GHz und $E=0$ V/ μ m. Die dielektrische Steuerbarkeit τ bezieht sich auf den Messwert bei $f=10$ GHz und $E=6,67$ V/ μ m.	82
4.10	Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften von undotierten Dickschichten. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Messda- ten bei 10GHz in ungesteuertem Zustand ($E=0$) für Permittivität ϵ_r und Verlustfaktor $\tan \delta$ bzw. für die Steuerbarkeit τ bei $E=6,67$ V/ μ m.	85
4.11	Fluorgehalt in Stoffmengenanteilen von kalzinierten Pulvern sowie von 1h und 10h bei 1200 °C kalzinierten Pasten.	92
4.12	Mittlere Korngröße d_{50} der 1h und 10h gesinterten dotierten Dick- schichten	95
4.13	Zusammenfassung der Korngröße und der dielektrischen Eigenschaften von 1h bei 1200°C gesinterten Dickschichten. Die relative Permittivität ϵ_r und der dielektrische Verlust $\tan \delta$ bezieht sich auf den Messwert bei $f=10$ GHz und $E=0$ V/ μ m. Die dielektrische Steuerbarkeit τ bezieht sich auf die Messwerte der Leitungen mit 15 μ m-Schlitzweite bei $f=10$ GHz und $E=6,67$ V/ μ m bzw. der Leitungen mit 10 μ m-Schlitzweite bei $f=10$ GHz und $E=10$ V/ μ m	100
4.14	Dicke und Porosität der 1h gesinterten Dickschichten.	110
4.15	Permittivität, Korngröße und Porosität der Dickschichten im Vergleich. .	111
4.16	Dielektrische Eigenschaften der Dickschichten.	112
4.17	Onset-Temperaturen und relative Schwindungen der Proben.	117
B.1	Übersicht der kalzinierten Pulver	154
B.2	Übersicht der hergestellten Pasten	155
B.3	Übersicht der gesinterten Dickschichten	155
B.4	In CM-Extraktion verwendete geometrische Parameter	158
B.5	Verwendete Ätzlösungen für Strukturierung der Messstruktur	160
B.6	Massenanteile der Elemente in kalzinierten Pulvern mittels Röntgen- fluoreszenzanalyse	161
B.7	Chemischen Verunreinigung in kalzierten Pulvern mittel ICP-OES, Die Verunreinigung wurden mit Kalibrierlösungen gemessen, die nicht Ma- trix angepasst waren. Deshalb können die Werte bis zu $\pm 20\%$ relativ vom wahren Wert abweichen.[100, 101]	161

A Symbole und Abkürzungen

Formelzeichen

α, β	Dämpfungs, Phasenkonstante (TEM-Leitung)
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	relative Permittivität oder Dielektrizitätskonstante
θ, θ_{hkl}	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
ξ	Qualität des Materials im Vendik-Modell
ρ	Dichte
σ	elektrische Leitfähigkeit
σ_D, D	Standardabweichung, Mittelwert der Log-Normalverteilung
σ, μ	Standardabweichung, Mittelwert von lnD
τ	Steuerbarkeit
χ	elektrische Subzeptibilität
χ	Steuerbarkeiteffizienz
a, b	Streuvariable
a, b, c	Abmasse der Dickschicht
A	Elektrodenfläche
C	Kapazität
C	Curie-Weiss-Konstante
d	Elektrodenabstand
d	mittlerer Durchmesser aller Partikel
d_{50}	Medianwert der Summenverteilung der Korngröße
d_{hkl}	Netzebenenabstand
\vec{D} oder D	dielektrische Verschiebungsstrom
\vec{E} oder E	elektrische Feldstärke
f	frequenz
g, s, w, L	geometrische Parameter der Koplanarleitung
h_1, h_2	Dicke der Dickschicht bzw. des Substrats
m, n	Exponente
m	Masse aller Partikel
M	Molmasse
n	absolute Steuerbarkeit
n	Partikelanzahl
n_d	Atomkonzentration der Defekts
\vec{P}	Materialpolarisation
P	Porosität
q	Volumenanteil des dielektrischen (nicht-ferroelektrischen) Materials
Q	Ladung
r, x	Kornradius, Sinterhalsradius
s_{ij}	Streuparameter
s	gesamte Oberfläche aller Partikel
S_{BET}	spezifische Oberfläche
$\tan\delta$	dielektrischer Verlustfaktor

T_0, T_c	Curie-Temperatur, Curie-Punkt
U	Spannung
w	Massenanteil
Z	effektive Ladungen des Defekts
Z	Impedanz

Abkürzungen

BET	BET-Oberfläche ermittelt durch Stickstoffadsorption (nach Brunauer, Emmert und Teller)
BST	Barium-Strontium-Titanat
BT	Bariumtitanat
CIP	Cold Isostatic Pressing (kalt-isostatische Verdichtung)
CPW	Coplanar Wave Guide (Koplanarleitung)
EDX	Energie Dispersive X-Ray Analysis (Energie-dispersive Röntgenanalyse)
FDTD	Finite Difference Time Domain (Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich)
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
ICDD	International Committee on Powder Diffraction Data
ICP-OES	Induced Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramics
MEMS	Micro-electro-mechanical systems
MIM	Metal-Insulator-Metal
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RFID	Radio Frequency Identification
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TG	Thermogravimetrie
XRD	X-Ray diffraction (Röntgenbeugung)

B Anhang

B.1 Prozessdaten der Proben

Tabelle B.1: Übersicht der kalzinierten Pulver

Probenbezeichnung	Precursor	Dotierung	T _{Kal.} / °C	Einwaage	Rückwaage
BST900-Z1	BST111	undotiert	900	70,53 g	38,09 g
BST900-Z2	BST111	undotiert	900	70,03 g	38,28 g
BST900-S1	BST123	undotiert	900	101,02 g	54,83 g
BST900-S2	BST123	undotiert	900	116,94 g	63,52 g
BST1150	BST116	undotiert	1150	100,10 g	53,06 g
Fe-F dotiert-Z1	BST112	Fe-F dotiert	900	70,08 g	38,72 g
Fe-F dotiert-Z2	BST112	Fe-F dotiert	900	69,48 g	37,15 g
Co-F dotiert-Z1	BST113	Co-F dotiert	900	70,04 g	38,00 g
Co-F dotiert-Z2	BST113	Co-F dotiert	900	70,02 g	37,69 g
Co-F dotiert-F1	BST141	Co-F dotiert	900	100,09 g	52,78 g
Co-F dotiert-F2	BST141	Co-F dotiert	900	80,01 g	42,27 g
Co-F dotiert-F3	BST142	Co-F dotiert	900	80,02 g	42,52 g
Ni-F dotiert-Z1	BST114	Ni-F dotiert	900	70,32 g	37,53 g
Ni-F dotiert-Z2	BST114	Ni-F dotiert	900	70,37 g	38,03 g
Cu-F dotiert-Z1	BST115	Cu-F dotiert	900	70,28 g	37,69 g
Cu-F dotiert-Z2	BST115	Cu-F dotiert	900	70,23 g	37,84 g
Cu-F dotiert-G1	BST140	Cu-F dotiert	900	100,11 g	53,05 g
Cu-F dotiert-G2	BST140	Cu-F dotiert	900	100,04 g	52,98 g

Tabelle B.2: Übersicht der hergestellten Pasten

Pastenbezeichnung	eingesetztes Pulver	m _{Pulver}
BST900	BST900	37,09
BST1150	BST1150	30,90
Fe-F dotiert	Fe-F dotiert	38,83
Co-F dotiert	Co-F dotiert	39,43
Co-F dotiert-AT	Co-F dotiert-AT	25,00
Co-F dotiert-KM	Co-F dotiert-KM	25,00
Co-F dotiert-AT/KM	Co-F dotiert-AT + Co-F dotiert-KM	6,00 +14,01
Ni-F dotiert	Ni-F dotiert	39,45
Cu-F dotiert	Cu-F dotiert	39,42
BST900-AF32	BST900-AF32	-
BST900-AF45	BST900-AF45	-
Cu-F-BST-AF32	Cu-F-BST-AF32	25,00
Cu-F-BST-AF45	Cu-F-BST-AF45	25,00

Tabelle B.3: Übersicht der gesinterten Dickschichten

Probenbezeichnung	verwendete Sieb	T _{sinter}	t _{sinter}	Sintersverfahren
BST900-1150-1h	200 Mesh	1150 °C	1h	konventionell
BST900-1200-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
BST900-1250-1h	325 Mesh	1250 °C	1h	konventionell
BST900-1150-10h	200 Mesh	1150 °C	10h	konventionell
BST900-1200-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
BST900-1250-10h	325 Mesh	1250 °C	10h	konventionell
BST1150-1150-1h	200 Mesh	1150 °C	1h	konventionell
BST1150-1200-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
BST1150-1250-1h	325 Mesh	1250 °C	1h	konventionell
BST1150-1150-10h	200 Mesh	1150 °C	10h	konventionell
BST1150-1200-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
BST1150-1250-10h	325 Mesh	1250 °C	10h	konventionell
BST900-1150-20min-MW	200 Mesh	1150 °C	20min	Mikrowellen
BST900-1200-20min-MW	200 Mesh	1200 °C	20min	Mikrowellen
BST900-1150-1h-MW	200 Mesh	1150 °C	1h	Mikrowellen
BST900-1200-1h-MW	200 Mesh	1200 °C	1h	Mikrowellen
BST900-1150-10h-MW	200 Mesh	1150 °C	10h	Mikrowellen
BST900-1200-10h-MW	200 Mesh	1200 °C	10h	Mikrowellen
BST1150-1150-20min-MW	200 Mesh	1150 °C	20min	Mikrowellen
BST1150-1200-20min-MW	200 Mesh	1200 °C	20min	Mikrowellen
BST1150-1150-1h-MW	200 Mesh	1150 °C	1h	Mikrowellen
BST1150-1200-1h-MW	200 Mesh	1200 °C	1h	Mikrowellen
BST1150-1150-10h-MW	200 Mesh	1150 °C	10h	Mikrowellen
BST1150-1200-10h-MW	200 Mesh	1200 °C	10h	Mikrowellen

Probenbezeichnung	verwendete Sieb	T _{sinter}	t _{sinter}	Sintersverfahren
Fe-F dotiert-1200-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Fe-F dotiert-1200-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Co-F dotiert-1200-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Co-F dotiert-1200-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Co-F dotiert-AT-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Co-F dotiert-AT-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Co-F dotiert-AT-24h	200 Mesh	1200 °C	24h	konventionell
Co-F dotiert-KM-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Co-F dotiert-KM-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Co-F dotiert-KM-24h	200 Mesh	1200 °C	24h	konventionell
Co-F dotiert-AT/KM-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Co-F dotiert-AT/KM-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Co-F dotiert-AT/KM-24h	200 Mesh	1200 °C	24h	konventionell
Ni-F dotiert-1200-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Ni-F dotiert-1200-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Cu-F dotiert-1200-1h	200 Mesh	1200 °C	1h	konventionell
Cu-F dotiert-1200-10h	200 Mesh	1200 °C	10h	konventionell
Cu-F-BST-AF32-800	200 Mesh	800 °C	1h	konventionell
Cu-F-BST-AF32-900	200 Mesh	900 °C	1h	konventionell
Cu-F-BST-AF32-1000	200 Mesh	1000 °C	1h	konventionell
BST900-AF32-1000	200 Mesh	1000 °C	1h	konventionell
Cu-F-BST-AF45-800	200 Mesh	800 °C	1h	konventionell
Cu-F-BST-AF45-900	200 Mesh	900 °C	1h	konventionell
Cu-F-BST-AF45-1000	200 Mesh	1000 °C	1h	konventionell
BST900-AF32-1000	200 Mesh	1000 °C	1h	konventionell

B.2 Temperaturverlauf der thermischen Prozesse

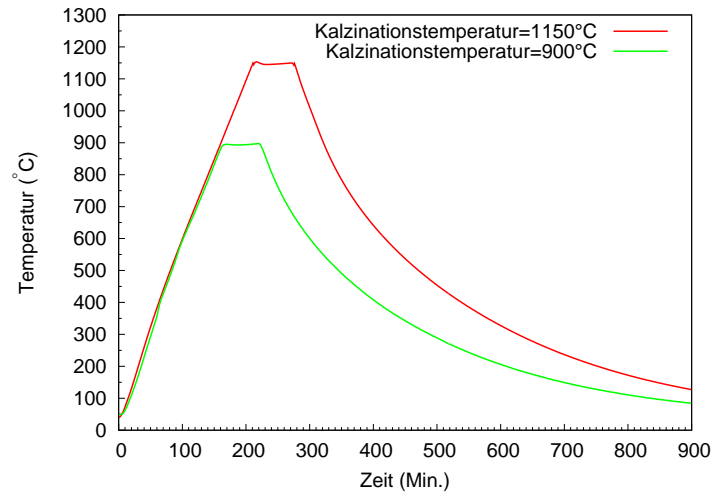


Bild B.1: Temperaturverlauf im Ofen für Kalzinationstemperatur von 900 °C und 1150 °C

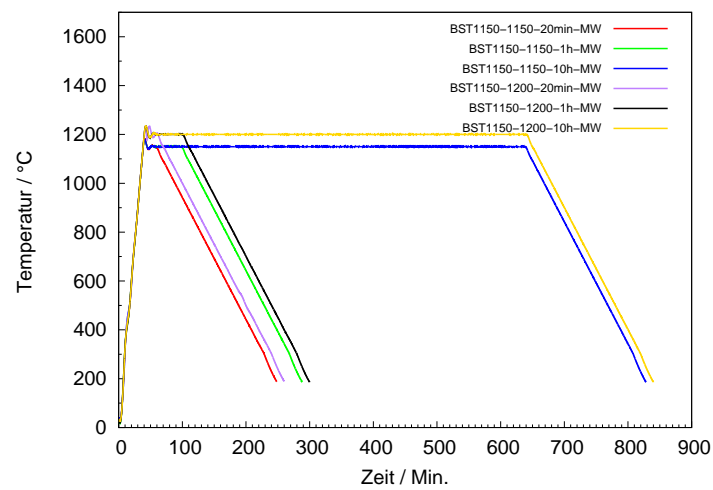


Bild B.2: Temperaturverlauf während des Mikrowellensinterns für BST1150-Schichten

B.3 Siebgedruckte Struktur

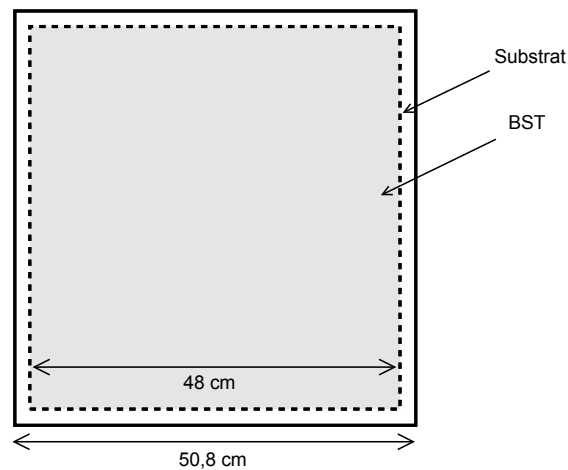


Bild B.3: schematische Darstellung einer siebgedruckten Struktur

B.4 In CM-Extraktion verwendete geometrische Parameter

Tabelle B.4: In CM-Extraktion verwendete geometrische Parameter

Dickschicht	h_1 / μm	t μm
BST900-1150-1h	5,14	2,9
BST900-1200-1h	3,71	2,3
BST900-1250-1h	1,60	1,7
BST900-1150-10h	4,90	2,5
BST900-1200-10h	4,36	2,0
BST900-1250-10h	3,0 (angenommen)	2,1
BST1150-1150-1h	8,80	2,8
BST1150-1200-1h	7,88	3,5
BST1150-1250-1h	2,15	2,1
BST1150-1150-10h	9,01	3,1
BST1150-1200-10h	7,55	2,4
BST1150-1250-10h	3,0 (angenommen)	1,7
BST900-1150-20min-MW	5,32	1,9
BST900-1200-20min-MW	4,80	2,3
BST900-1150-1h-MW	4,91	3,0
BST900-1200-1h-MW	4,31	2,3
BST900-1150-10h-MW	5,33	2,2
BST900-1200-10h-MW	3,96	2,7
BST1150-1150-20min-MW	9,08	2,7
BST1150-1200-20min-MW	13,07	1,6

B.4 In CM-Extraktion verwendete geometrische Parameter

Dickschicht	h_1	t
BST1150-1150-1h-MW	8,48	3,6
BST1150-1200-1h-MW	7,08	2,7
BST1150-1150-10h-MW	8,93	3,1
BST1150-1200-10h-MW	6,86	1,8
Fe-F dotiert-1200-1h	7,81	1,9
Fe-F dotiert-1200-10h	6,93	1,7
Co-F dotiert-1200-1h	6,19	1,4
Co-F dotiert-1200-10h	5,82	2,0
Co-F dotiert-AT-1h	7,0	3,2
Co-F dotiert-AT-10h	5,9	4,4
Co-F dotiert-AT-24h	5,5	2,6
Co-F dotiert-KM-1h	6,46	1,9
Co-F dotiert-KM-10h	5,6	2,5
Co-F dotiert-KM-24h	5,77	1,4
Co-F dotiert-AT/KM-1h	6,32	2,0
Co-F dotiert-AT/KM-10h	6,23	3,0
Co-F dotiert-AT/KM-24h	5,8	1,8
Ni-F dotiert-1200-1h	5,76	2,0
Ni-F dotiert-1200-10h	5,86	2,1
Cu-F dotiert-1200-1h	6,82	1,8
Cu-F dotiert-1200-10h	6,46	2,0
Cu-F-BST-AF32-800	6,17	1,6
Cu-F-BST-AF32-900	6,43	1,6
Cu-F-BST-AF32-1000	6,08	1,3
BST900-AF32-1000	5,49	2,3
Cu-F-BST-AF45-800	6,06	1,9
Cu-F-BST-AF45-900	6,69	1,7
Cu-F-BST-AF45-1000	6,32	1,5
BST900-AF45-1000	4,73	2,5

B.5 Darstellung des Probenhalters für das Mikrowellensintern

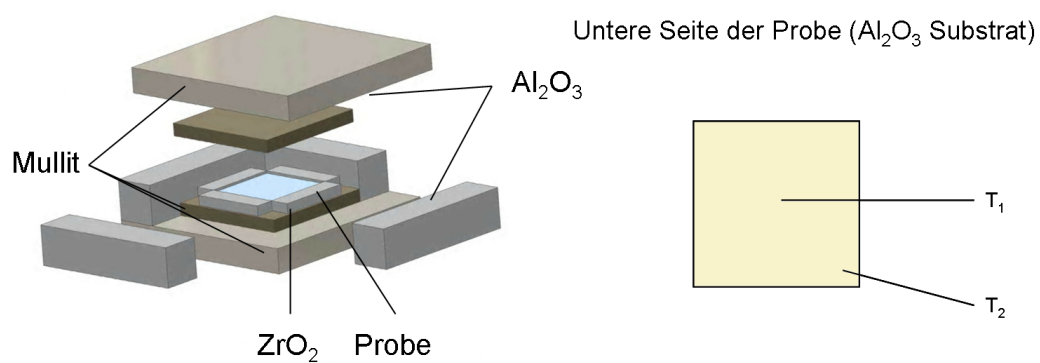


Bild B.4: Darstellung des Probenhalters für das Mikrowellensintern

B.6 Verwendete Ätzlösungen für Strukturierung der Messstruktur

Tabelle B.5: Verwendete Ätzlösungen für Strukturierung der Messstruktur

Cr-Ätzlösung	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](20,6 \text{ g}) : \text{HNO}_3(11 \text{ ml}) : \text{H}_2\text{O}(125\text{ml})$
Au-Ätzlösung	$\text{I}_2(10 \text{ g}) : \text{KI}(40 \text{ g}) : \text{H}_2\text{O}(400 \text{ ml})$

B.7 Chemische Analyse

Tabelle B.6: Massenanteile der Elemente in kalzinierten Pulvern mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Ansatz	x _{Ba}	x _{Sr}	x _{Ti}	x _{Me}
BST900	37,84±0,06	16,16±0,01	21,84±0,04	
BST1150	38,63±0,04	16,48±0,01	22,19±0,005	
Fe-F dotiert	38,45±0,10	16,47±0,02	22,04±0,05	0,264±0,001
Co-F dotiert	38,49±0,01	16,40±0,05	21,95±0,005	0,279±0,001
Co-F dotiert-AT ¹	36,96±0,07	15,93±0,01	21,28±0,03	0,276±0,002
Co-F dotiert-KM1 ¹	38,32±0,06	16,50±0,04	21,89±0,02	0,281±0,0005
Co-F dotiert-KM2 ¹	38,59±0,07	16,50±0,05	21,89±0,02	0,282±0,0005
Ni-F dotiert	38,42	16,43	21,97	0,281
Cu-F dotiert	38,48	16,44	21,98	0,295
Cu-F dotiert-G1	38,55±0,07	16,56±0,03	22,15±0,03	0,295±0,001
Cu-F dotiert-G2	38,55±0,05	16,59±0,04	22,16±0,02	0,299±0,002

¹ : die Probe wurden nach dem Mahlen gemessen.

Tabelle B.7: Chemischen Verunreinigung in kalzierten Pulvern mittel ICP-OES, Die Verunreinigung wurden mit Kalibrierlösungen gemessen, die nicht Matrix angepasst waren. Deshalb können die Werte bis zu ±20% relativ vom wahren Wert abweichen.[100, 101]

Probenbezeichnung	Element	Gehalt / Gew. %	Element	Gehalt / Gew. %
BST900	Ag	<0,005	Al	0,003±0,0005
	As	<0,008	Bi	<0,005
	Ca	0,064±0,002	Cd	<0,0005
	Co	<0,002	Cr	0,0013±0,0001
	Cu	<0,002	Fe	<0,002
	Hf	<0,0005	K	<0,001
	Mg	<0,002	Mn	<0,0005
	Mo	<0,001	Na	0,0066±0,0003
	Nb	<0,001	Ni	<0,002
	P	<0,02	Pb	<0,005
	Rb	<0,002	Sb	<0,005
	Se	<0,005	Sn	<0,02
	Ta	<0,001	Te	<0,001
	V	<0,0005	W	<0,003
	Zn	<0,002	Zr	0,0039±0,0005
Fe-F dotiert	Ag	<0,005	Al	<0,003
	As	<0,008	Bi	<0,005
	Ca	0,062±0,0005	Cd	<0,0005

Probenbezeichnung	Element	Gehalt / Gew. %	Element	Gehalt / Gew. %
	Co	<0,002	Cr	0,0011±0,0001
	Cu	<0,002	Fe	-
	Hf	<0,0005	K	0,0014±0,0003
	Mg	<0,002	Mn	<0,0005
	Mo	<0,001	Na	0,0063±0,0001
	Nb	<0,001	Ni	<0,002
	P	<0,02	Pb	<0,005
	Rb	<0,002	Sb	<0,005
	Se	<0,005	Sn	<0,02
	Ta	<0,001	Te	<0,001
	V	<0,0005	W	<0,003
	Zn	<0,002	Zr	<0,001
Co-F dotiert	Ag	<0,005	Al	<0,003
	As	<0,008	Bi	<0,005
	Ca	0,069±0,002	Cd	<0,0005
	Co	-	Cr	0,0013±0,0001
	Cu	<0,002	Fe	<0,002
	Hf	<0,0005	K	<0,001
	Mg	<0,002	Mn	<0,0005
	Mo	<0,001	Na	0,0077±0,0012
	Nb	<0,001	Ni	<0,002
	P	<0,02	Pb	<0,005
	Rb	<0,002	Sb	<0,005
	Se	<0,005	Sn	<0,02
	Ta	<0,001	Te	<0,001
	V	<0,0005	W	<0,003
	Zn	<0,002	Zr	<0,001
Ni-F dotiert	Ag	<0,005	Al	<0,003
	As	<0,008	Bi	<0,005
	Ca	0,062±0,001	Cd	<0,0005
	Co	<0,002	Cr	0,0013±0,0002
	Cu	<0,002	Fe	<0,002
	Hf	<0,0005	K	<0,001
	Mg	<0,002	Mn	<0,0005
	Mo	<0,001	Na	0,0064±0,0002
	Nb	<0,001	Ni	-
	P	<0,02	Pb	<0,005
	Rb	<0,002	Sb	<0,005
	Se	<0,005	Sn	<0,02
	Ta	<0,001	Te	<0,001
	V	<0,0005	W	<0,003
	Zn	<0,002	Zr	<0,001
Cu-F dotiert	Ag	<0,005	Al	0,0048±0,002
	As	<0,008	Bi	<0,005
	Ca	0,067±0,002	Cd	<0,0005
	Co	<0,002	Cr	0,0012±0,0001

Probenbezeichnung	Element	Gehalt / Gew. %	Element	Gehalt / Gew. %
	Cu	-	Fe	<0,002
	Hf	<0,0005	K	<0,001
	Mg	<0,002	Mn	<0,0005
	Mo	<0,001	Na	0,011±0,003
	Nb	<0,001	Ni	0,002
	P	<0,02	Pb	<0,005
	Rb	<0,002	Sb	<0,005
	Se	<0,005	Sn	<0,02
	Ta	<0,001	Te	<0,001
	V	<0,0005	W	<0,003
	Zn	<0,002	Zr	<0,001
BST1150	Ag	-	Al	<0,001
	As	<0,007	Bi	<0,005
	Ca	0,04-0,08	Cd	<0,0005
	Co	<0,0001	Cr	<0,0005
	Cu	<0,0007±0,0001	Fe	<0,002
	Hf	<0,005	K	<0,002
	Mg	<0,005	Mn	<0,0001
	Mo	<0,0005	Na	0,0021±0,0002
	Nb	-	Ni	<0,0005
	P	<0,003	Pb	<0,0005
	Rb	-	Sb	<0,002
	Se	<0,002	Sn	<0,005
	Ta	<0,0005	Te	<0,008
	V	<0,0002	W	<0,0005
	Zn	<0,0005	Zr	0,0002

B.8 Zusätzliche Röntgendiffraktogramme

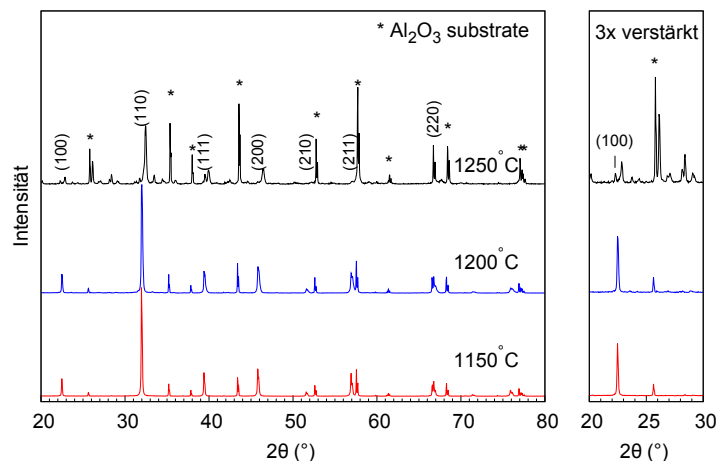


Bild B.5: Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für zehn Stunden gesinteren BST900-Proben. (hkl) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

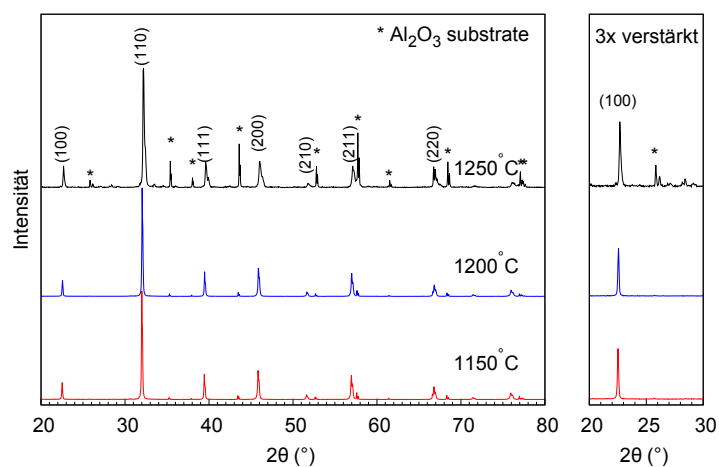


Bild B.6: Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für eine Stunde gesinteren BST1150-Proben. (hkl) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

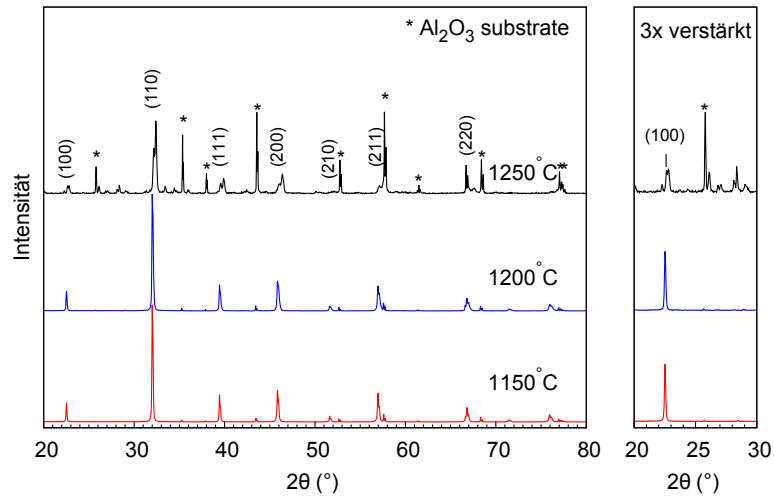


Bild B.7: Diffraktogramm der bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C für zehn Stunden gesinter-ten BST1150-Proben. (hkl) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

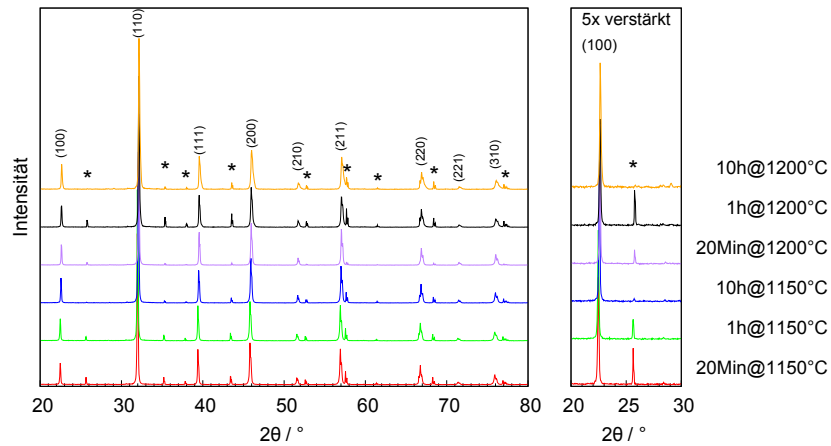


Bild B.8: Diffraktogramm der mikrowellengesinteren BST1150-Proben. (hkl) ent-spricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

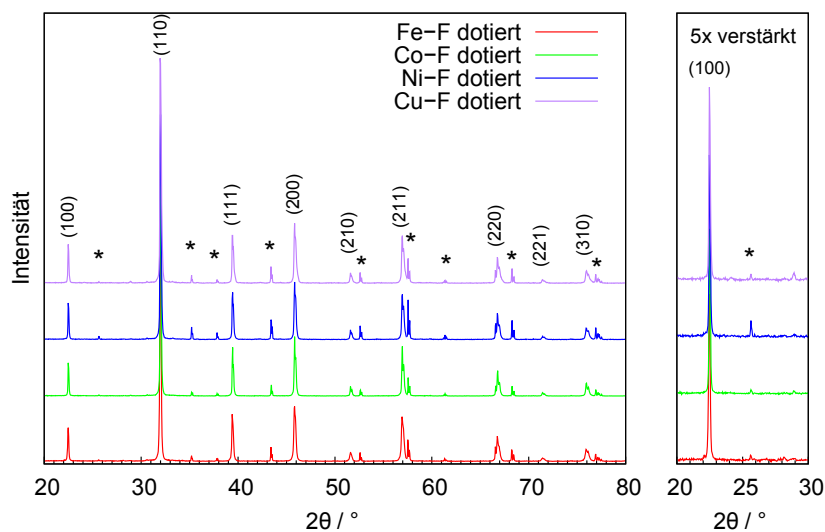


Bild B.9: Diffraktogramm der 10h gesinterten dotierten Dickschichten. (*hkl*) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen von Al_2O_3 -Substrat

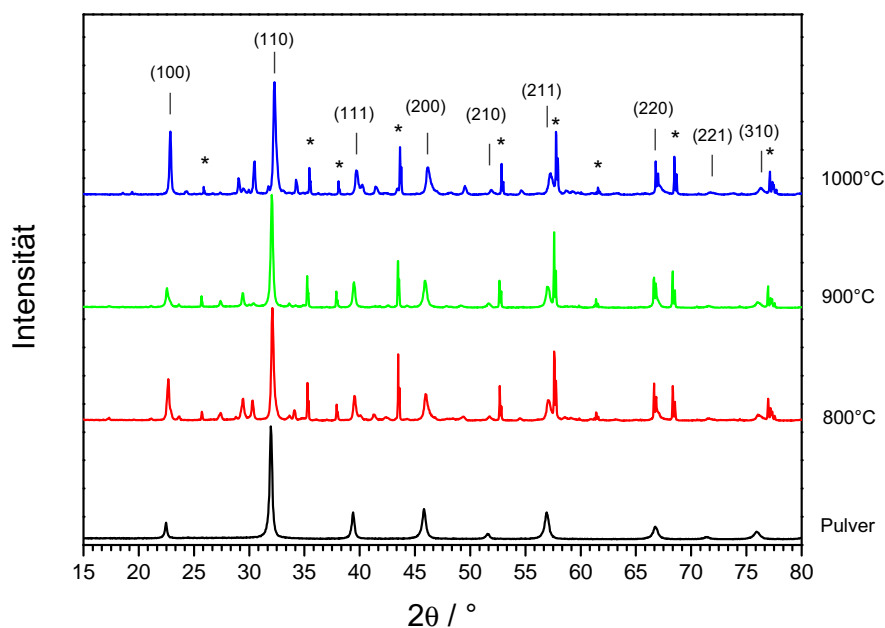


Bild B.10: Diffraktogramm der gesinterten Cu-F-BST-AF45 Dickschichten. (*hkl*) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht Reflexen des Al_2O_3 -Substrats

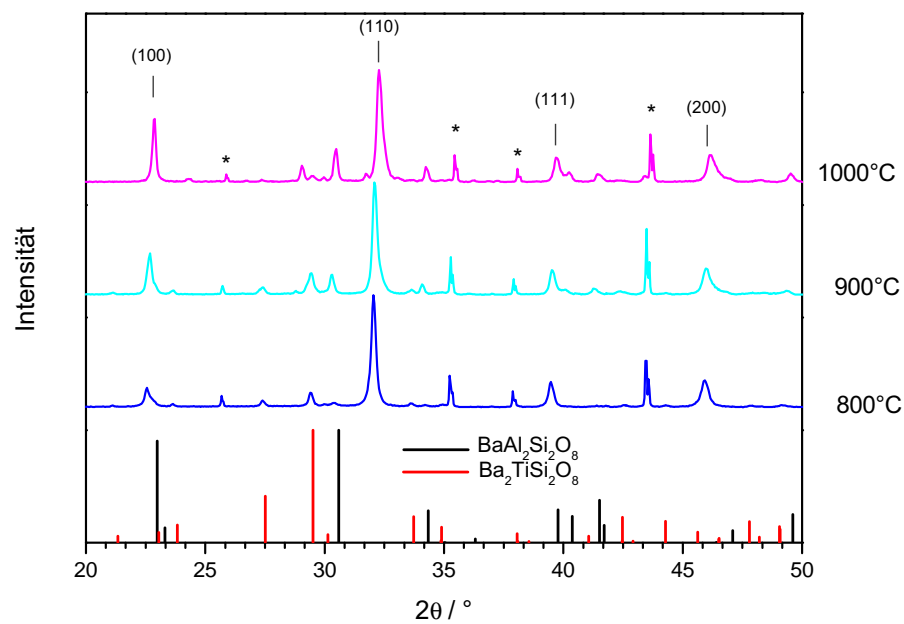


Bild B.11: Diffraktogramm der gesinterten Dickschichten in 2θ -Bereich von 20° bis 50° . (hkl) entspricht der Netzebenenschar eines kubischen $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kristalls ($d = 3,964 \text{ \AA}$). * entspricht den Reflexen des Al_2O_3 -Substrats. Die berechneten Reflexe von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$ sind in Balkendiagramm dargestellt.

B.9 Zusätzliche REM-Aufnahmen

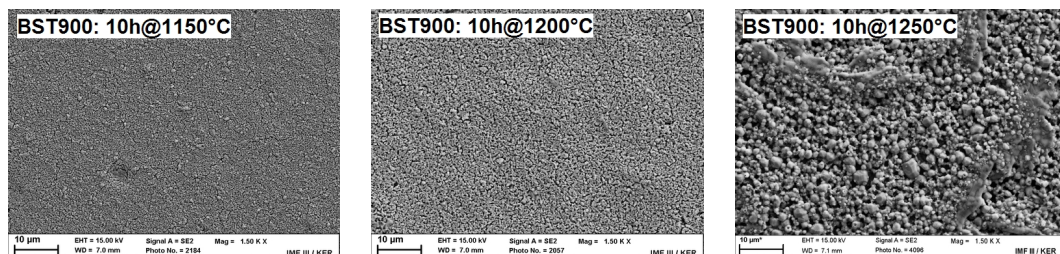


Bild B.12: REM-Aufnahmen der 10h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST900-Dickschichten

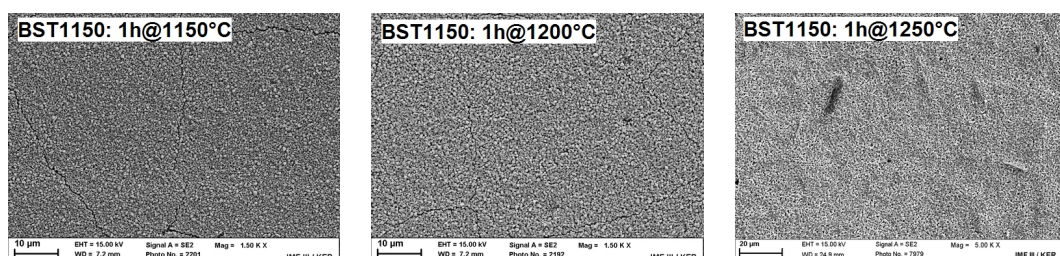


Bild B.13: REM-Aufnahmen der 1h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST1150-Dickschichten

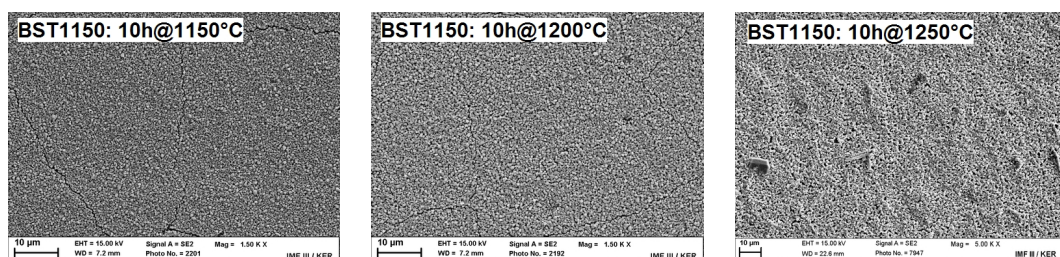


Bild B.14: REM-Aufnahmen der 10h bei 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C gesinterten BST1150-Dickschichten

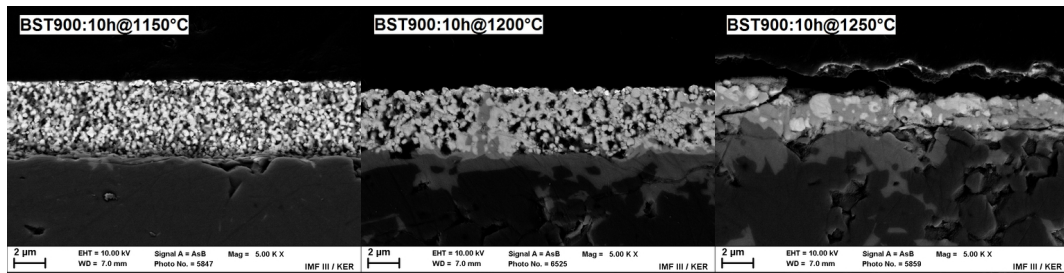


Bild B.15: REM-Aufnahmen der Querschliffe von 10h gesinterten BST900-Dickschichten

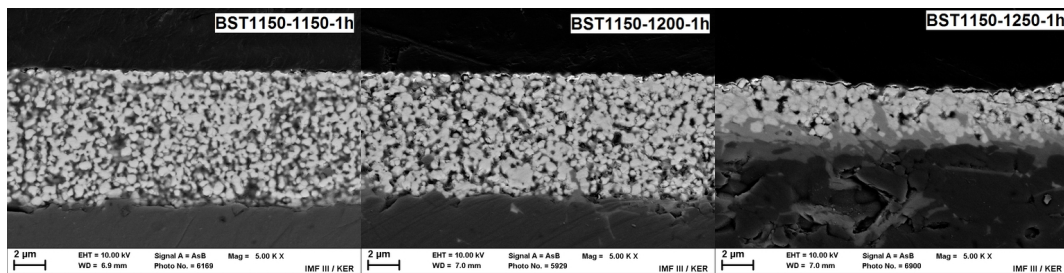


Bild B.16: REM-Aufnahmen der Querschliffe von 1h gesinterten BST1150-Dickschichten

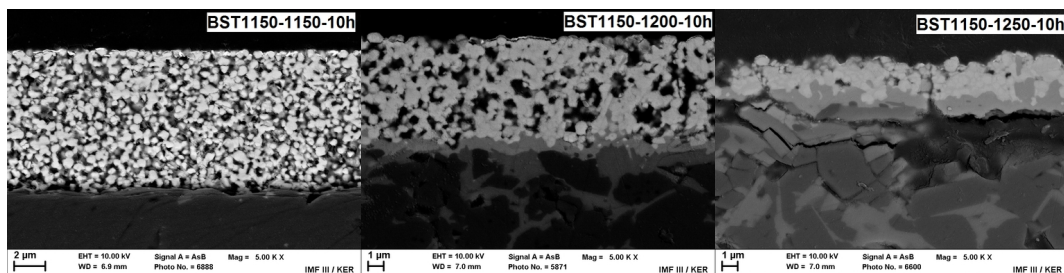


Bild B.17: REM-Aufnahmen der Querschliffe von 10h gesinterten BST1150-Dickschichten

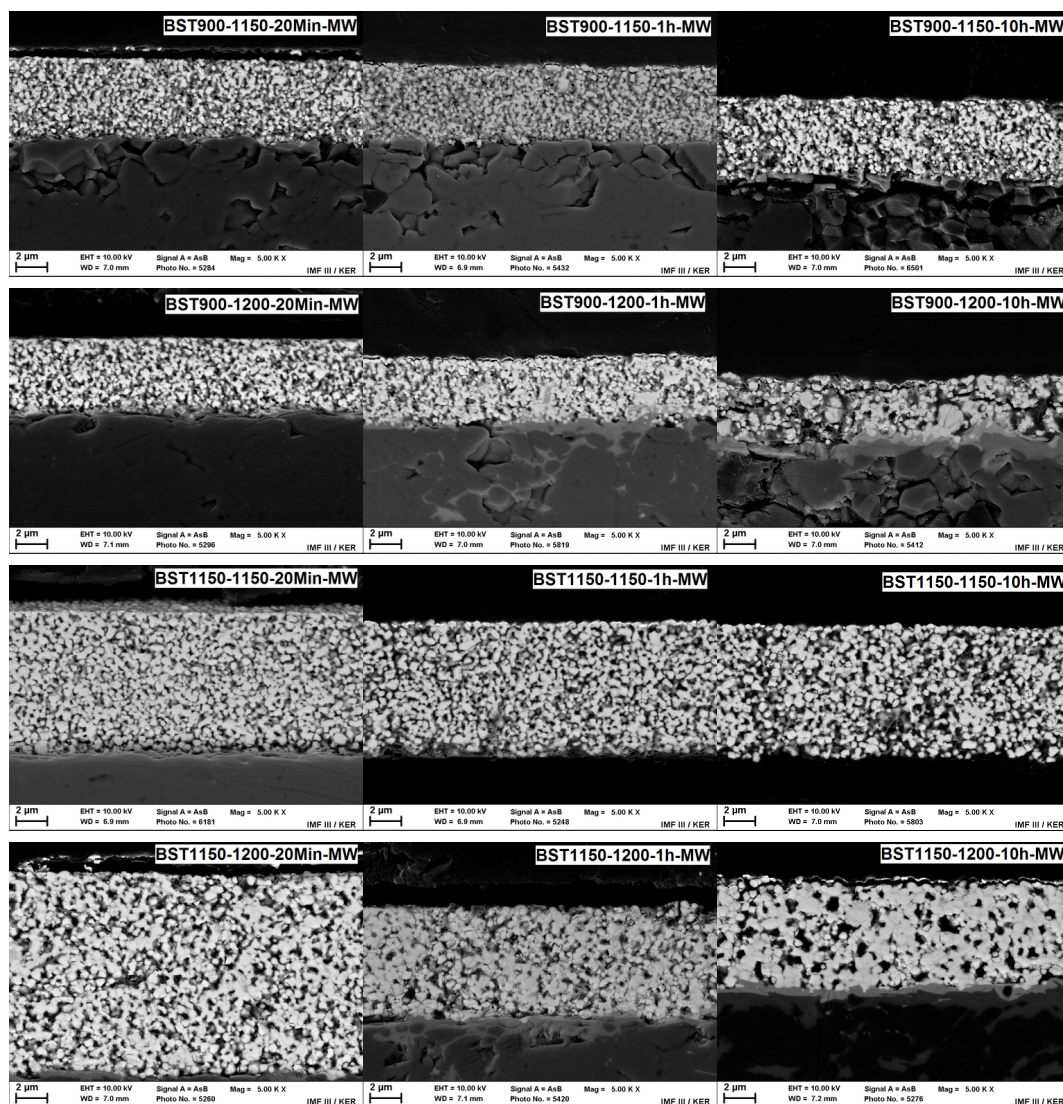


Bild B.18: REM-Aufnahmen der Querschliffe der mikrowellengesinterten Dickschichten

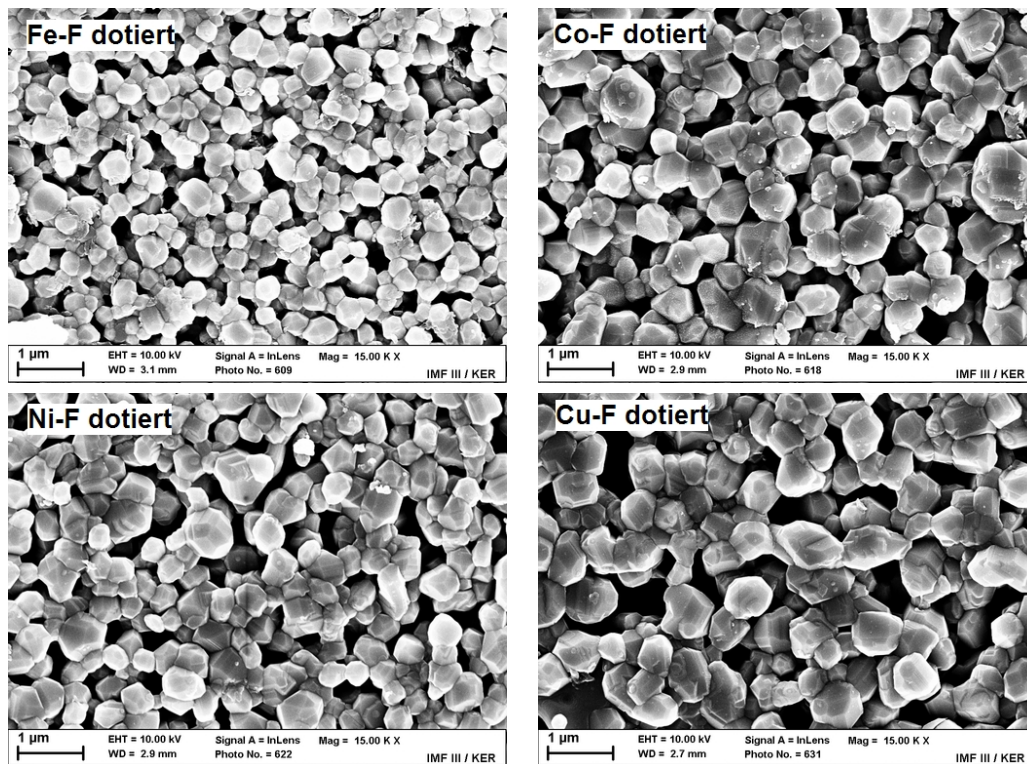


Bild B.19: REM-Aufnahmen der 1200 °C 10h gesinterten dotierten Dickschichten

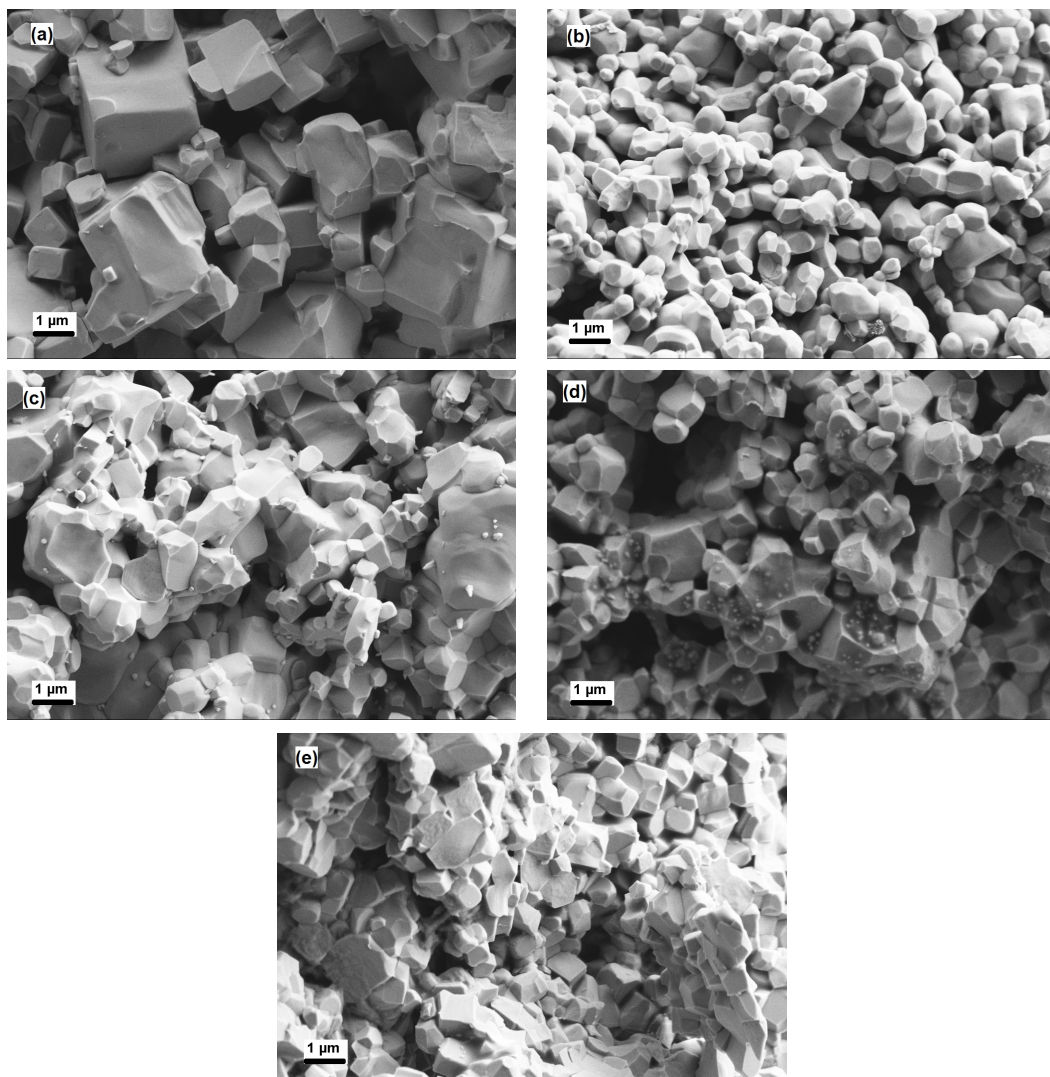


Bild B.20: REM-Aufnahmen der gesinterten Presskörper von (a) BST900, (b) Fe-F dotierten, (c) Co-F dotierten, (d) Ni-F dotierten und (e) Cu-F dotierten Pulver (Sintertemperatur=1250 °C, Haltezeit=1h)

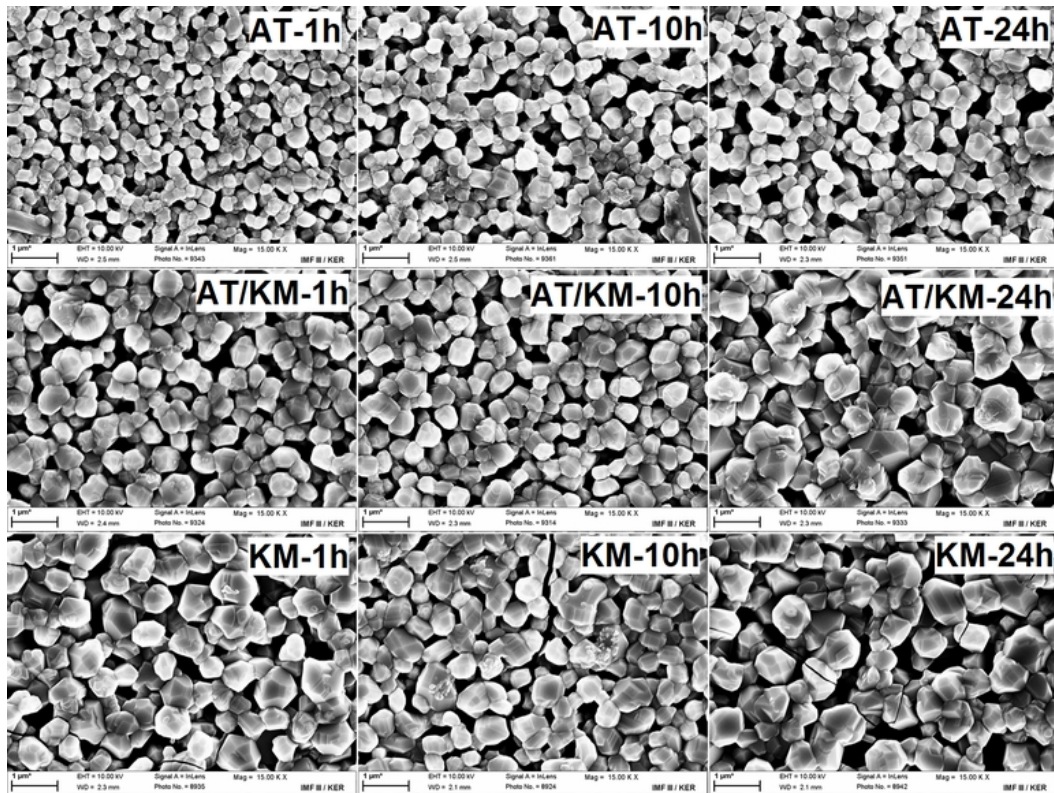


Bild B.21: REM-Aufnahmen der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlicher Pulvermischung und Sinterzeit(Draufsicht)

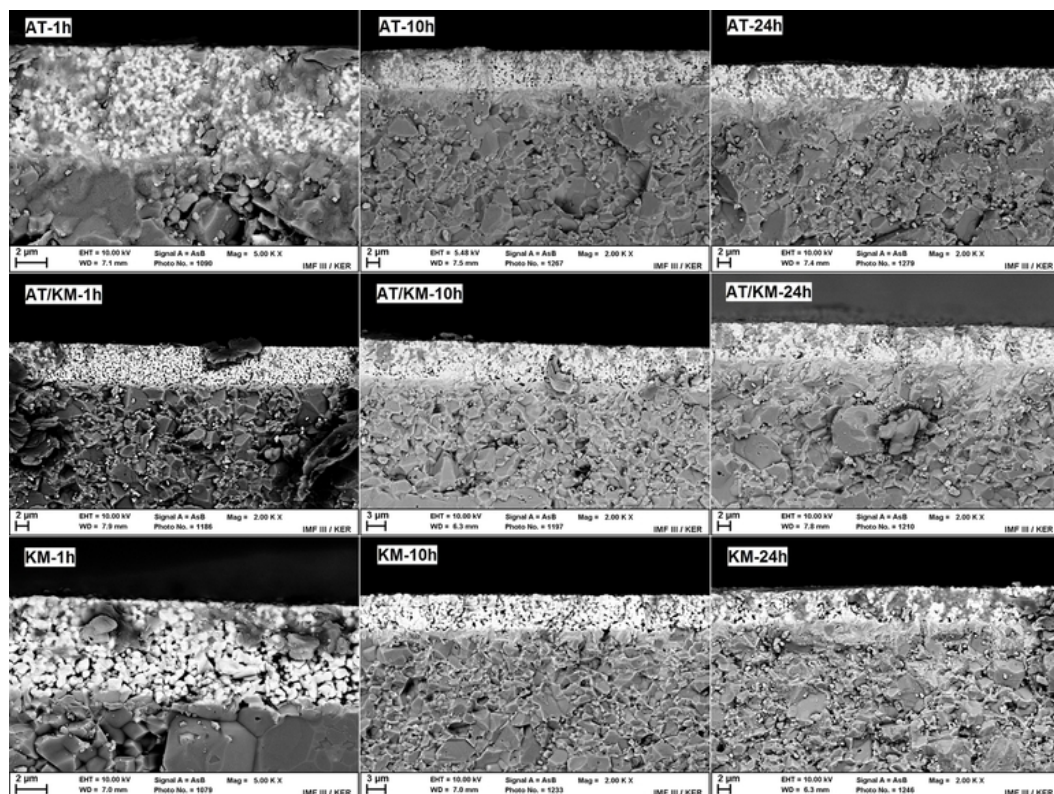


Bild B.22: REM-Aufnahmen der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlicher Pulvermischung und Sinterzeit(Bruchkante)

B.10 EDX-Analyse

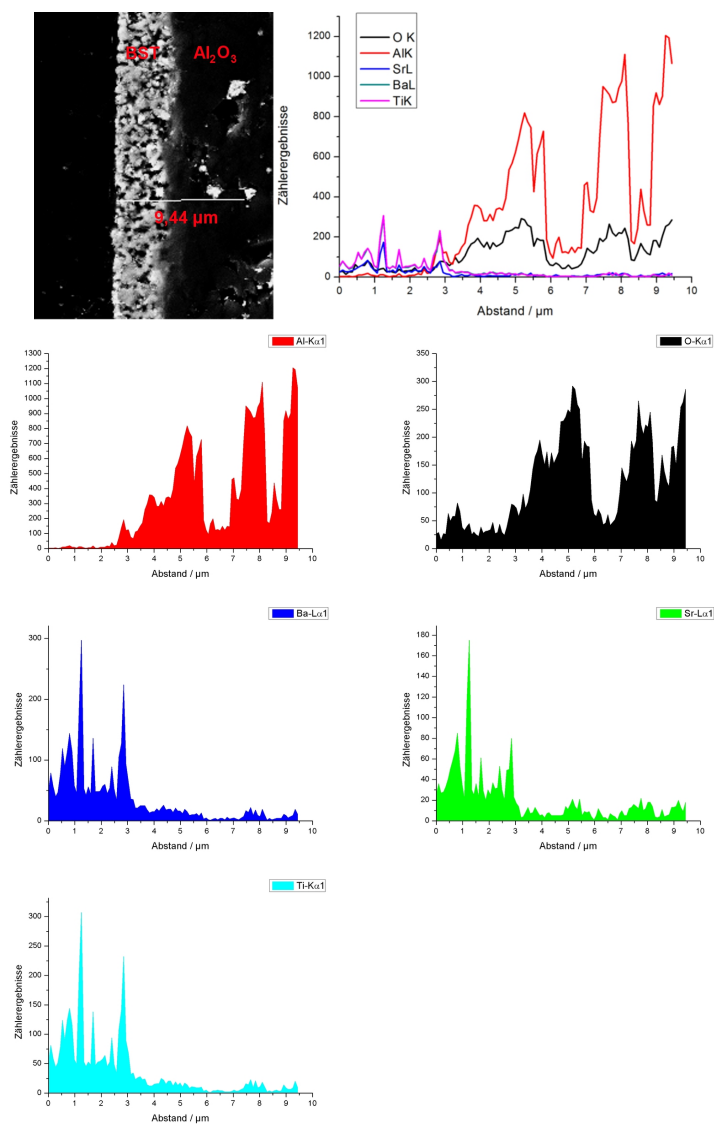


Bild B.23: *oben:* REM-Aufnahmen des Querschliffs der Probe BST900-1200-10h samt EDX-Linienprofilen der beteiligten Elemente. *unten:* Einzelne Linienprofile der entsprechenden Elemente mit der zugehörigen charakteristischen Röntgenemission

B.11 Zusätzliche Korngrößenverteilung

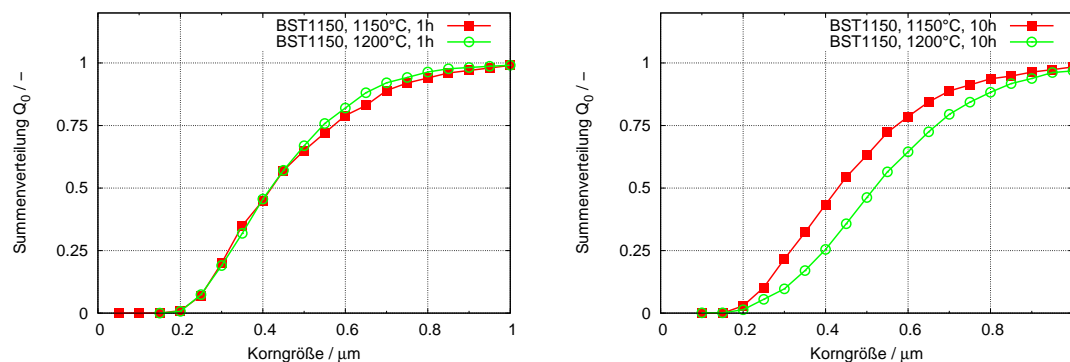


Bild B.24: Summenverteilungen der Korngröße der BST1150-Probe für 1h bzw. 10h Sinterzeit

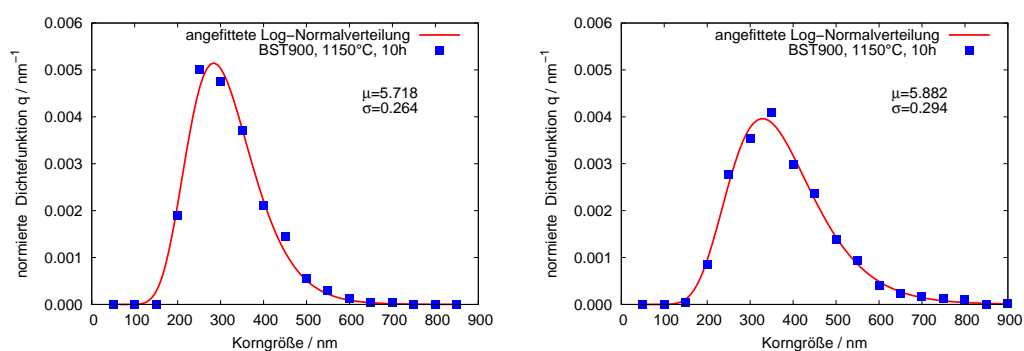


Bild B.25: Normierte Dichtefunktion der gemessenen Korngrößenverteilungen und angefitzten Log-Normalverteilungen der 10h gesinterten BST900-Probe

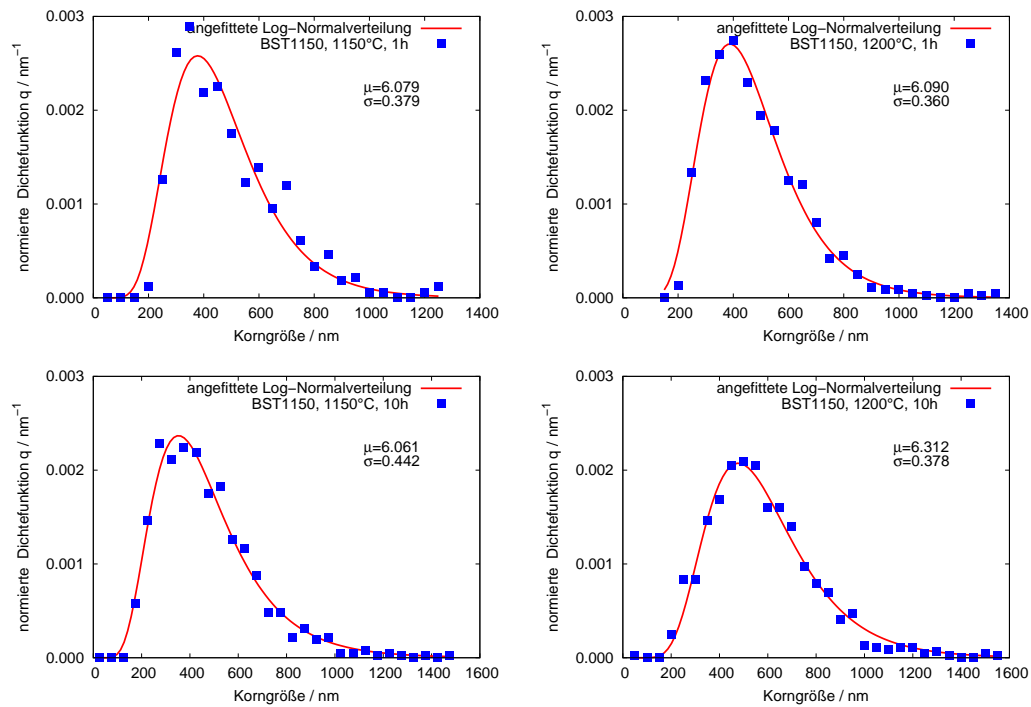


Bild B.26: Normierte Dichtefunktion der gemessenen Korngrößenverteilungen und angefitzten Log-Normalverteilungen der BST1150-Probe für 1h bzw. 10h Sinterzeit

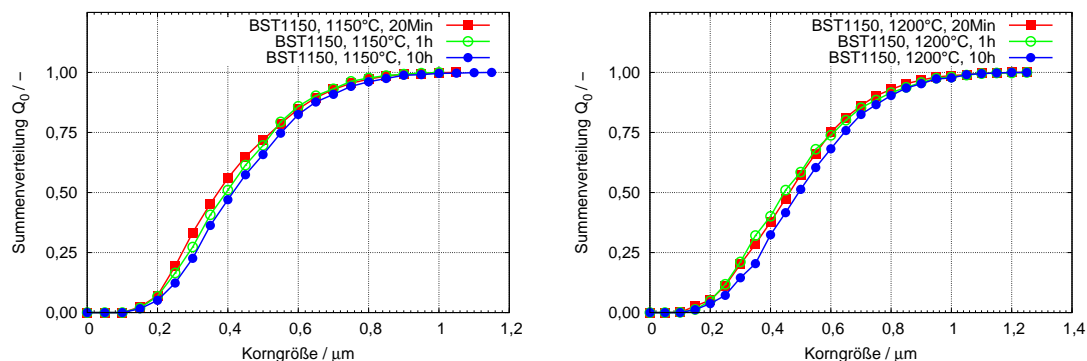


Bild B.27: Summenverteilungen der Korngröße der mikrowellengesinterten BST1150-Dickschichten

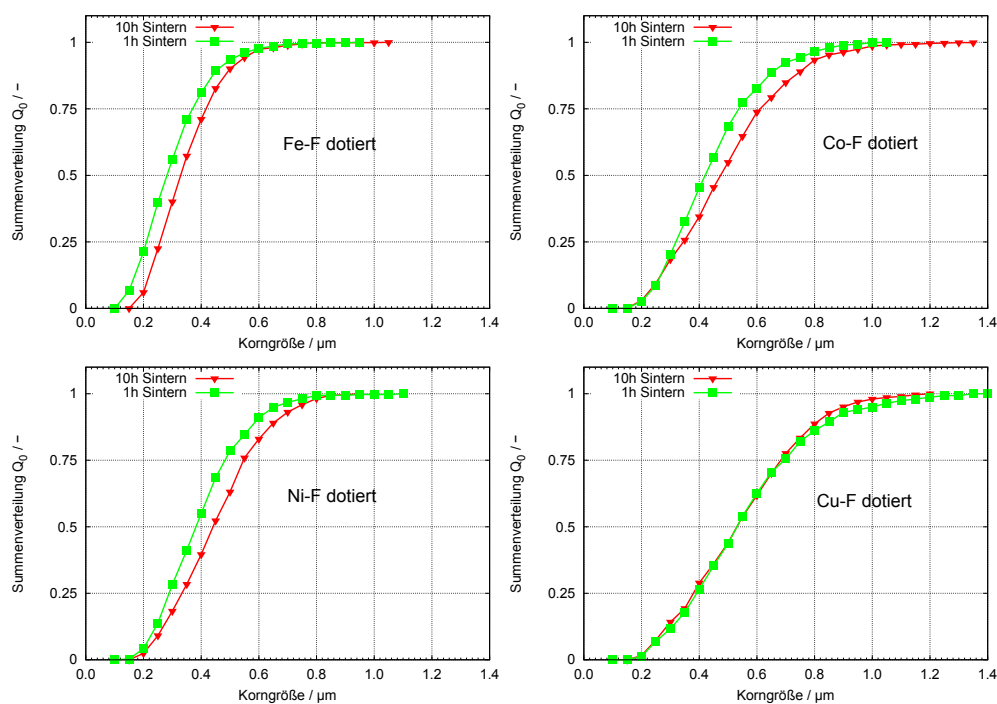


Bild B.28: Summenverteilungen der Korngröße der dotierten Dickschichten

B.12 Dielektrische Messungen

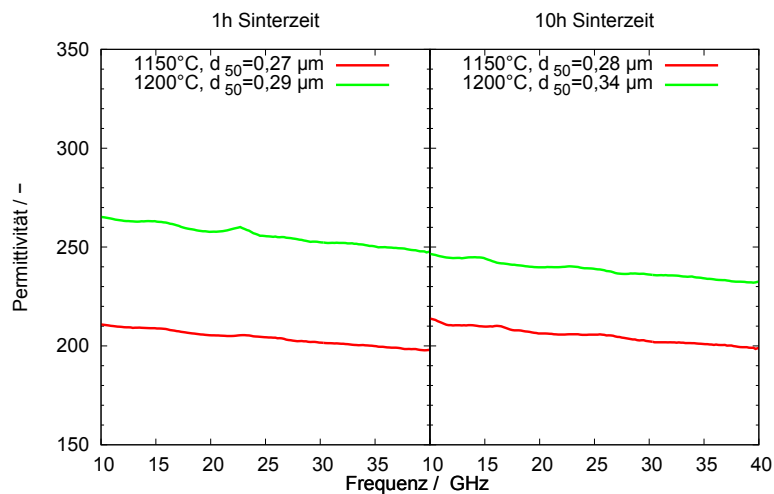


Bild B.29: Relative Permittivität der gesinterten BST1150-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz

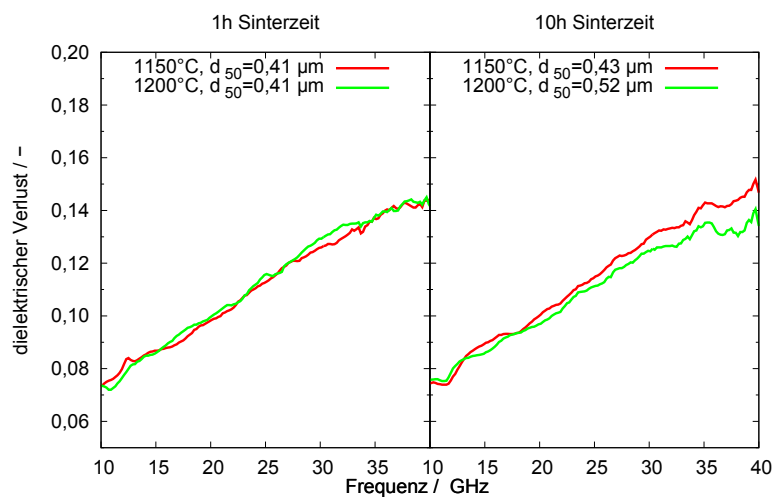


Bild B.30: Dielektrischer Verlust der gesinterten BST1150-Dickschichten in Abhängigkeit von der Frequenz

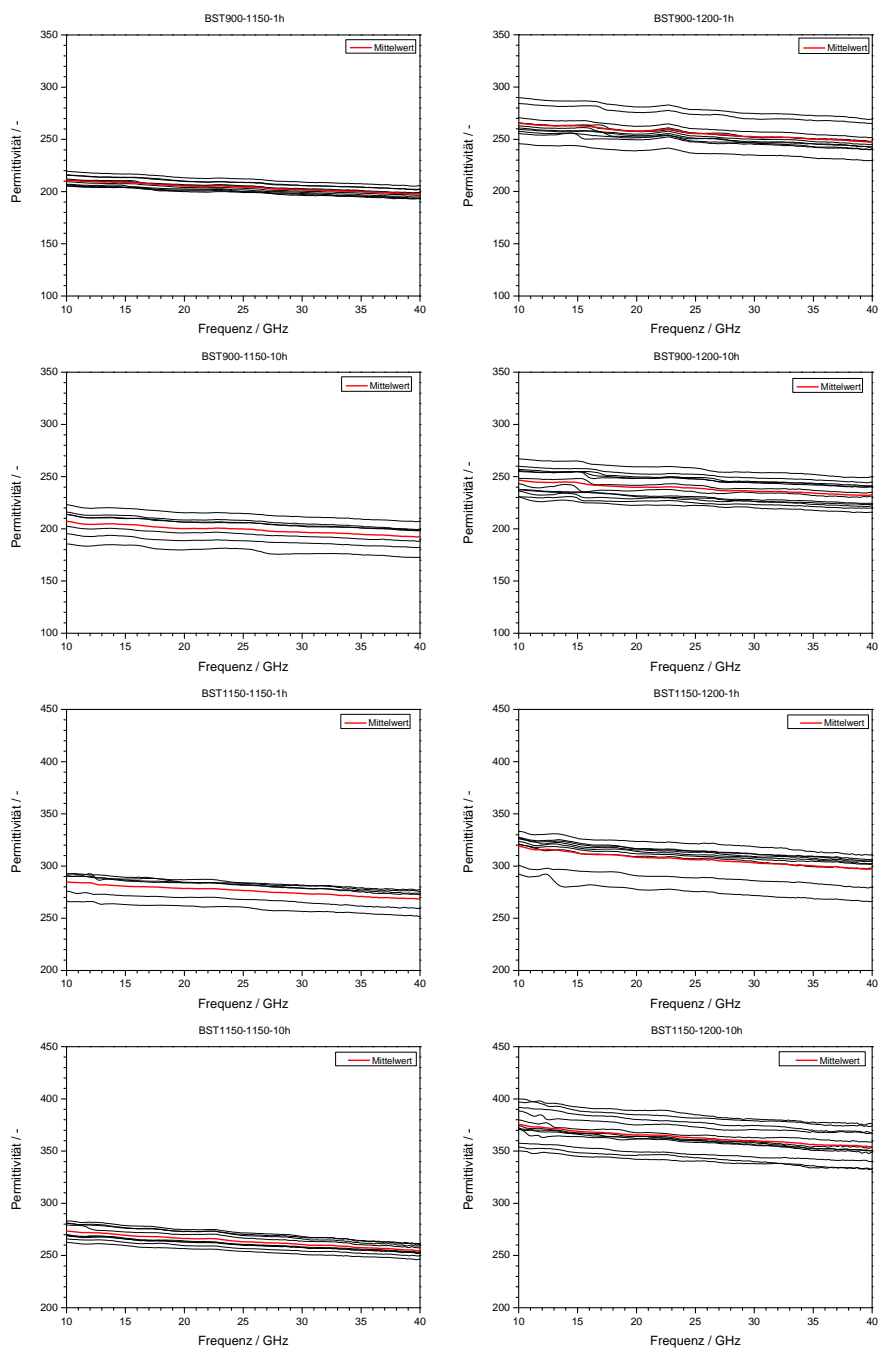


Bild B.31: Frequenzabhängige Permittivität der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

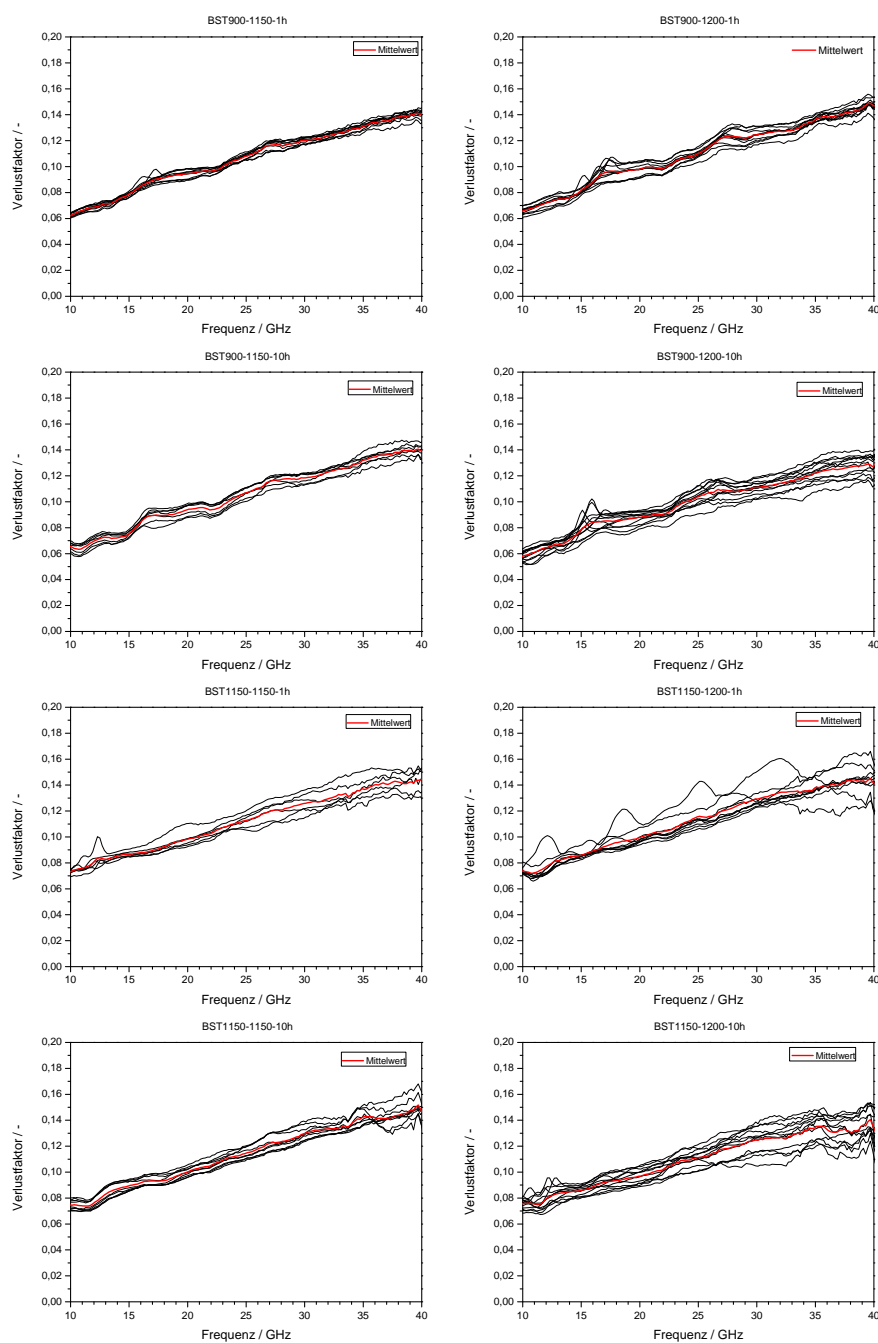


Bild B.32: Frequenzabhängiger Verlustfaktor der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten im ungesinterten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

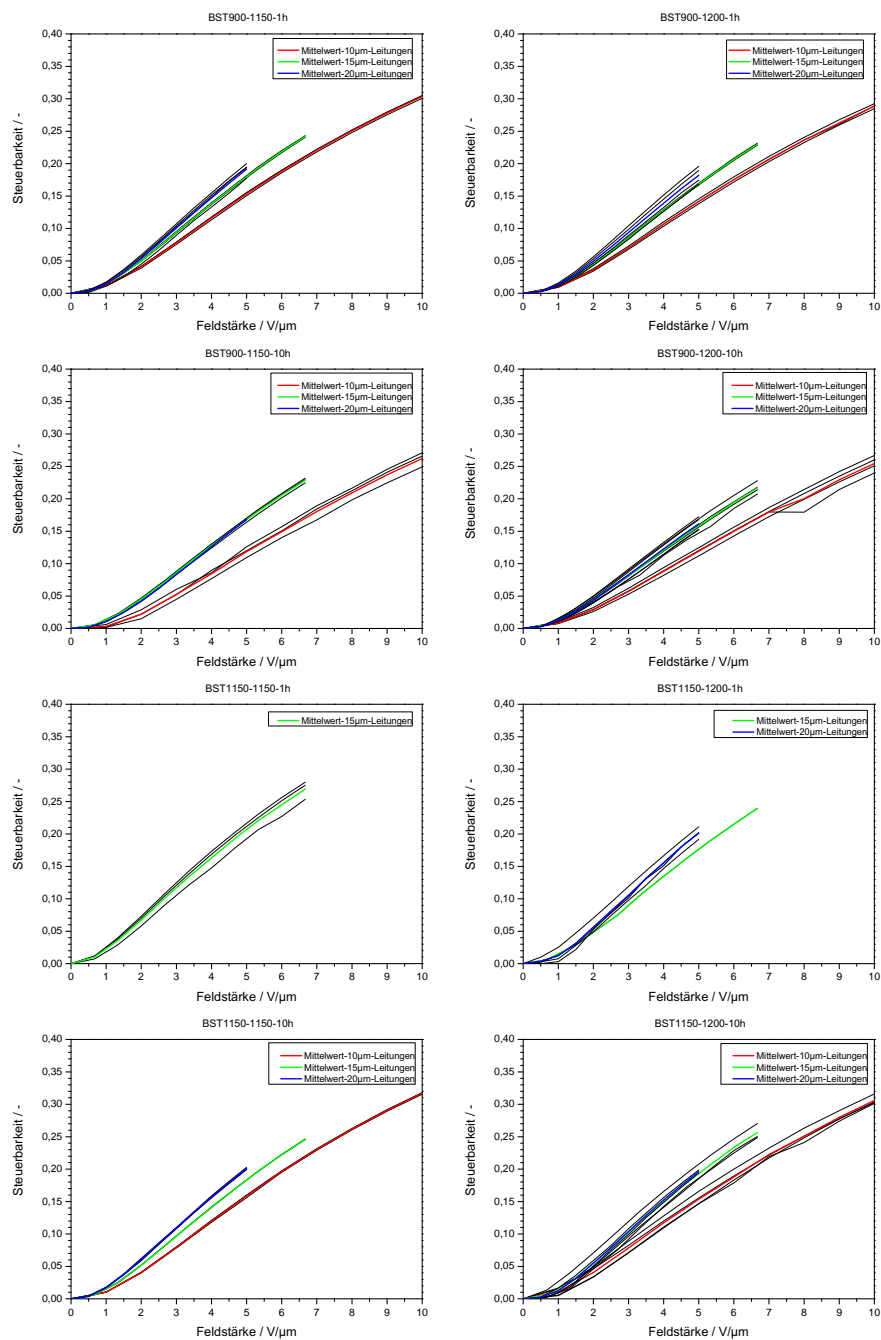


Bild B.33: Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

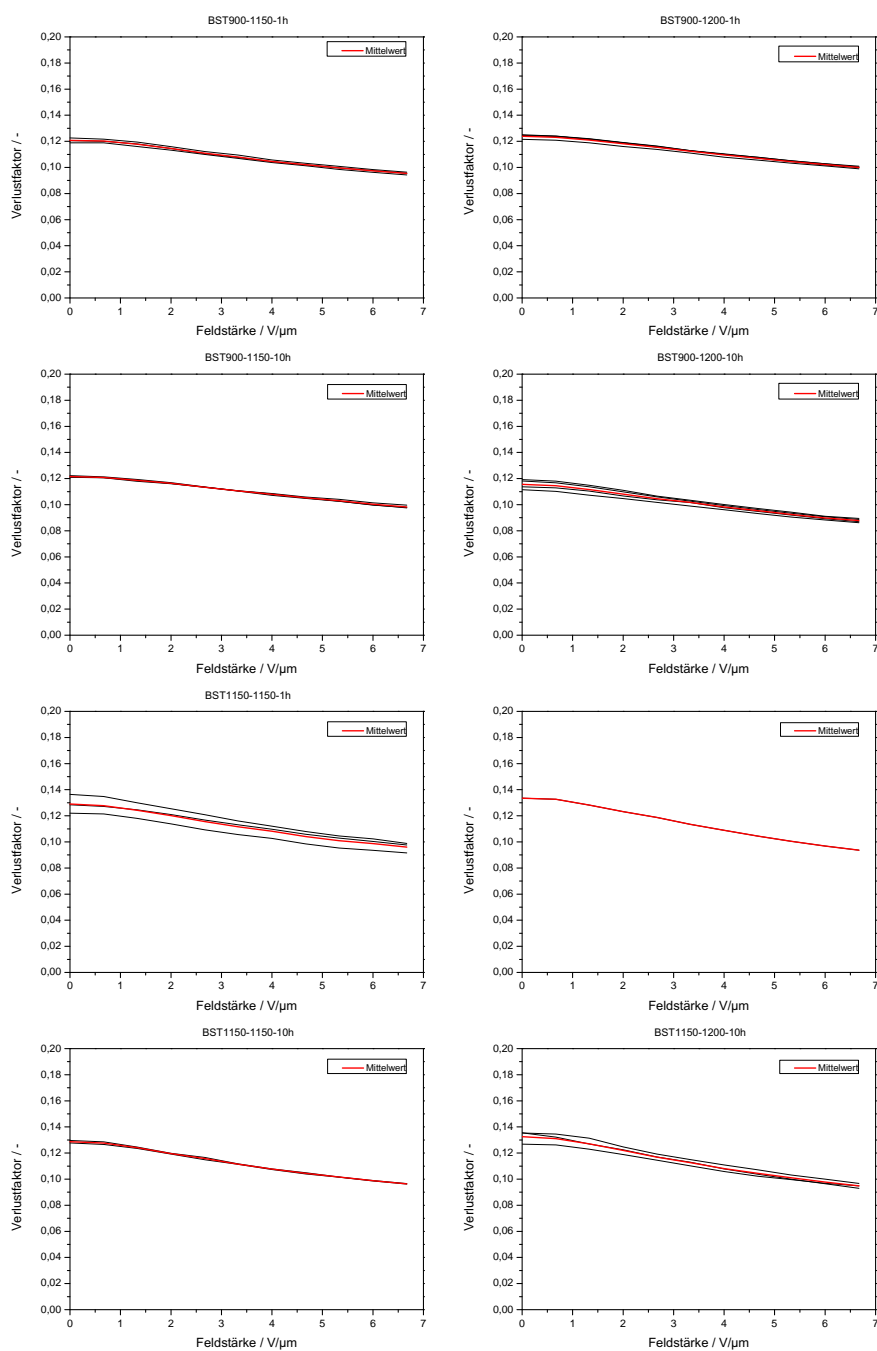


Bild B.34: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der konventionellen gesinterten BST900- und BST1150-Schichten bei 30 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

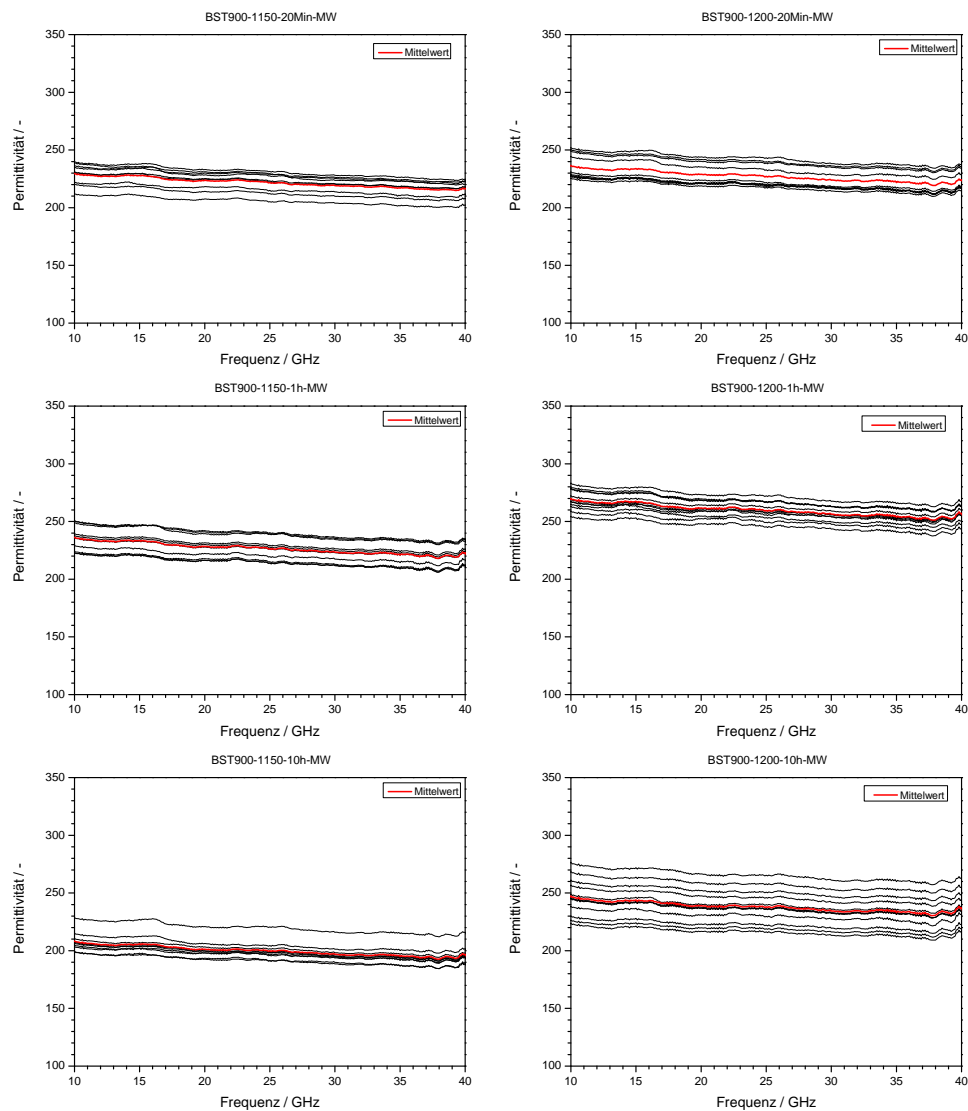


Bild B.35: Frequenzabhängige Permittivität der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

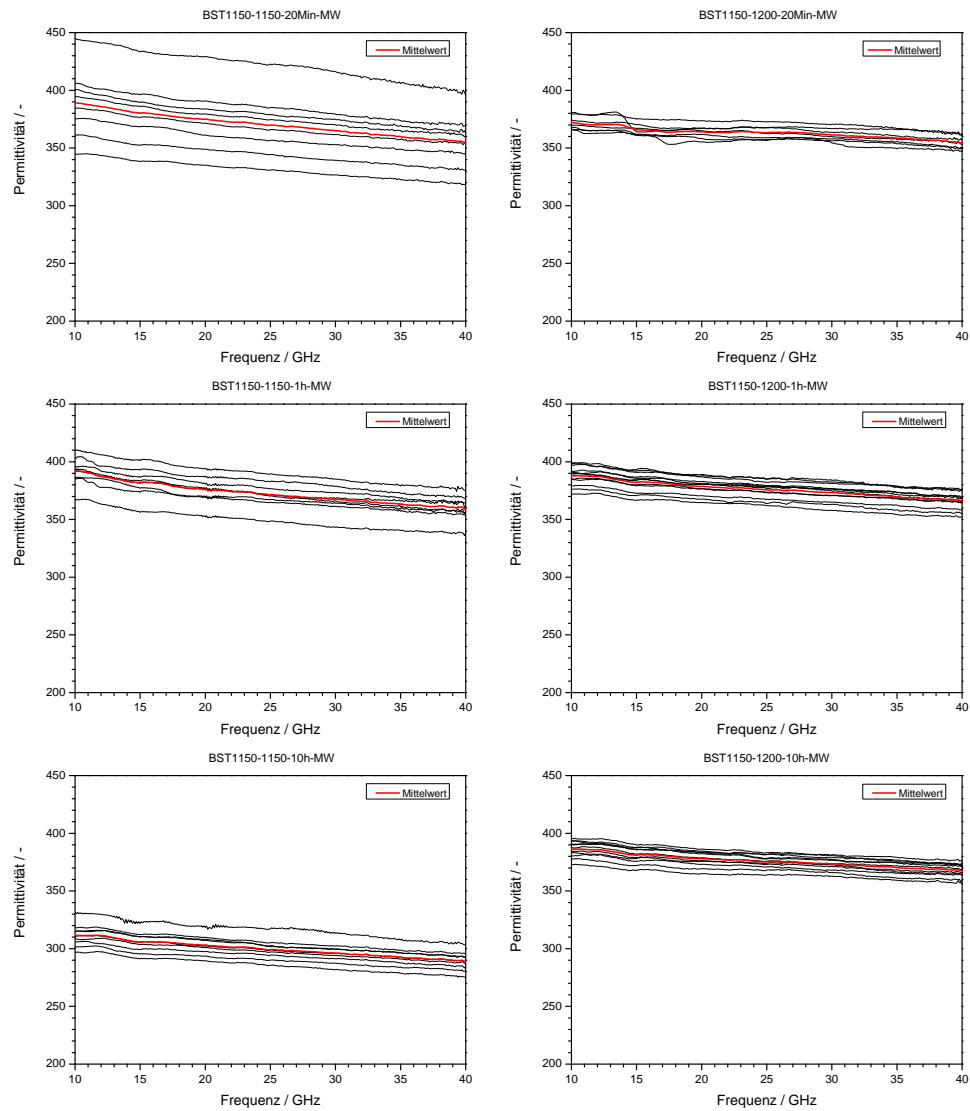


Bild B.36: Frequenzabhängige Permittivität der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

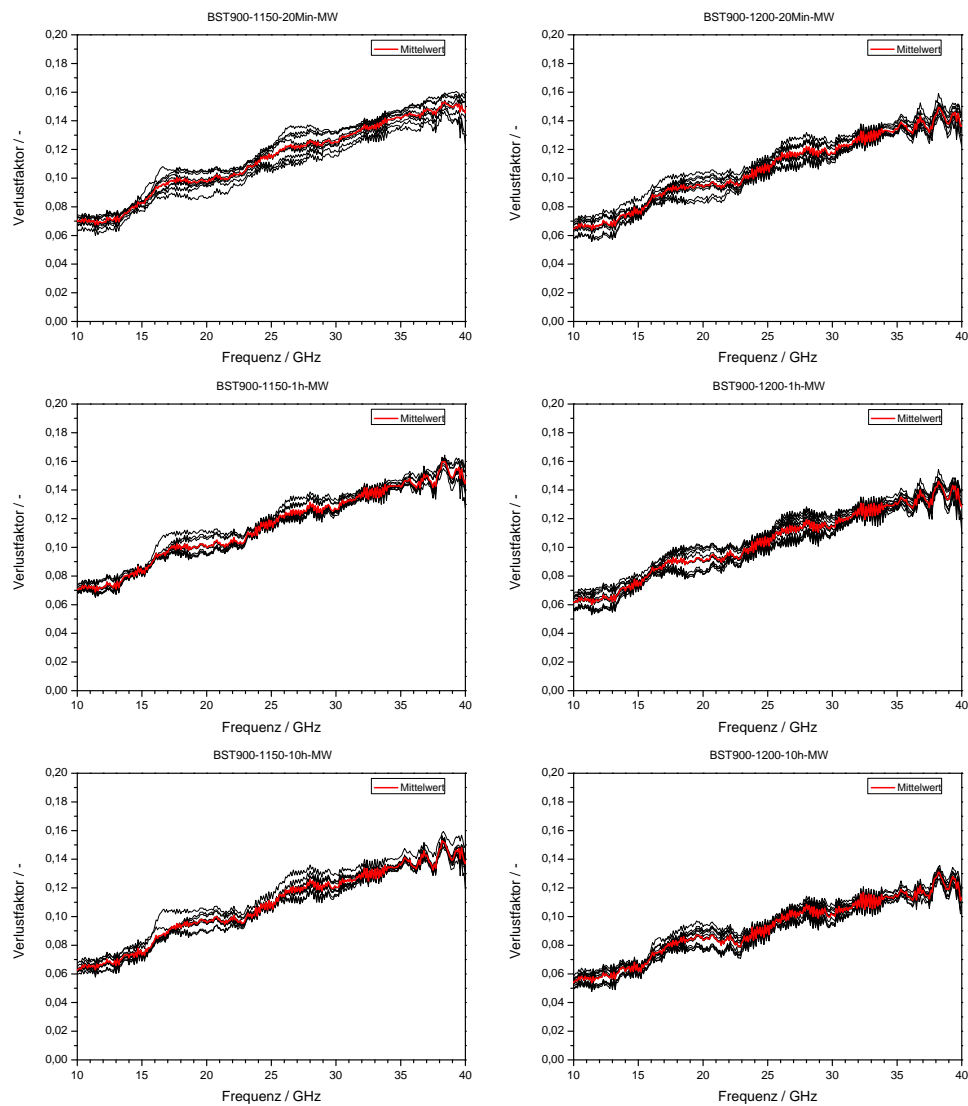


Bild B.37: Frequenzabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Kopplanarleitung

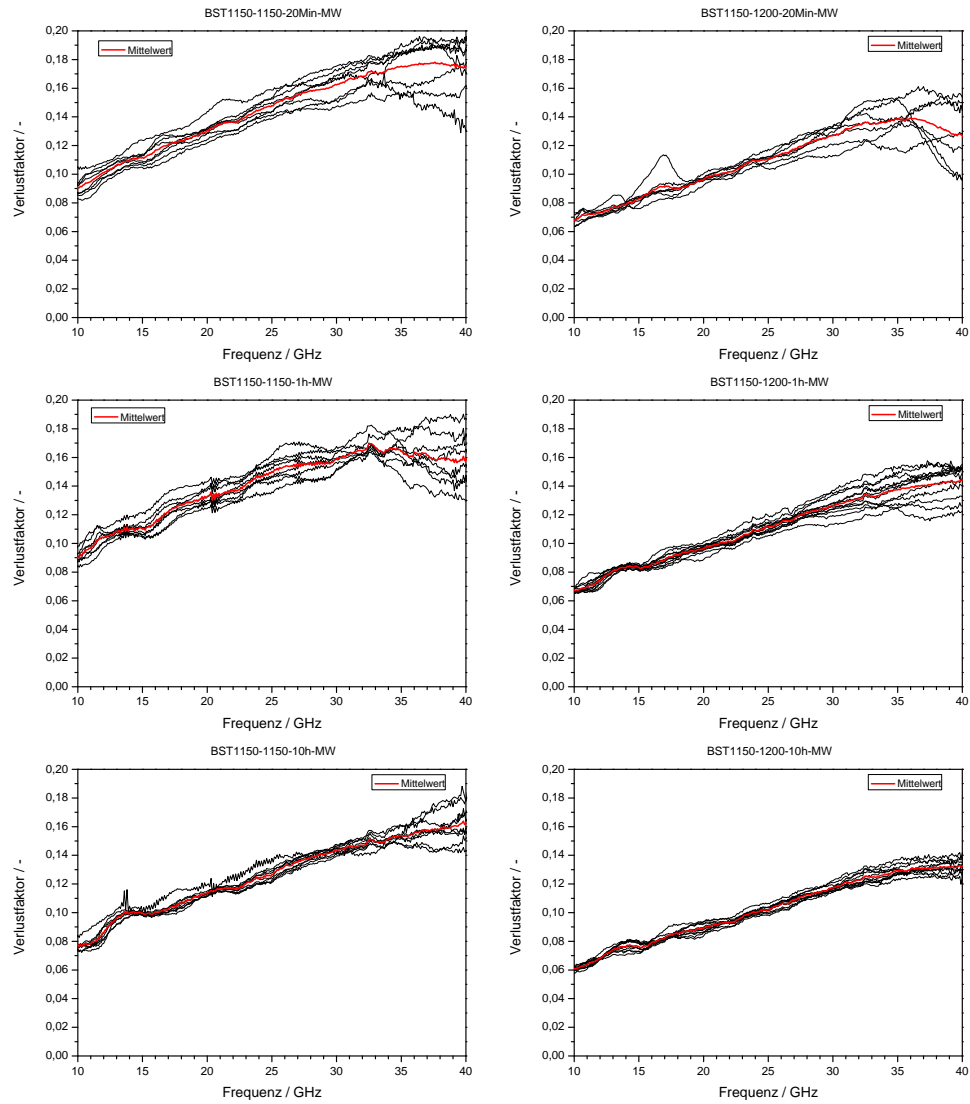


Bild B.38: Frequenzabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

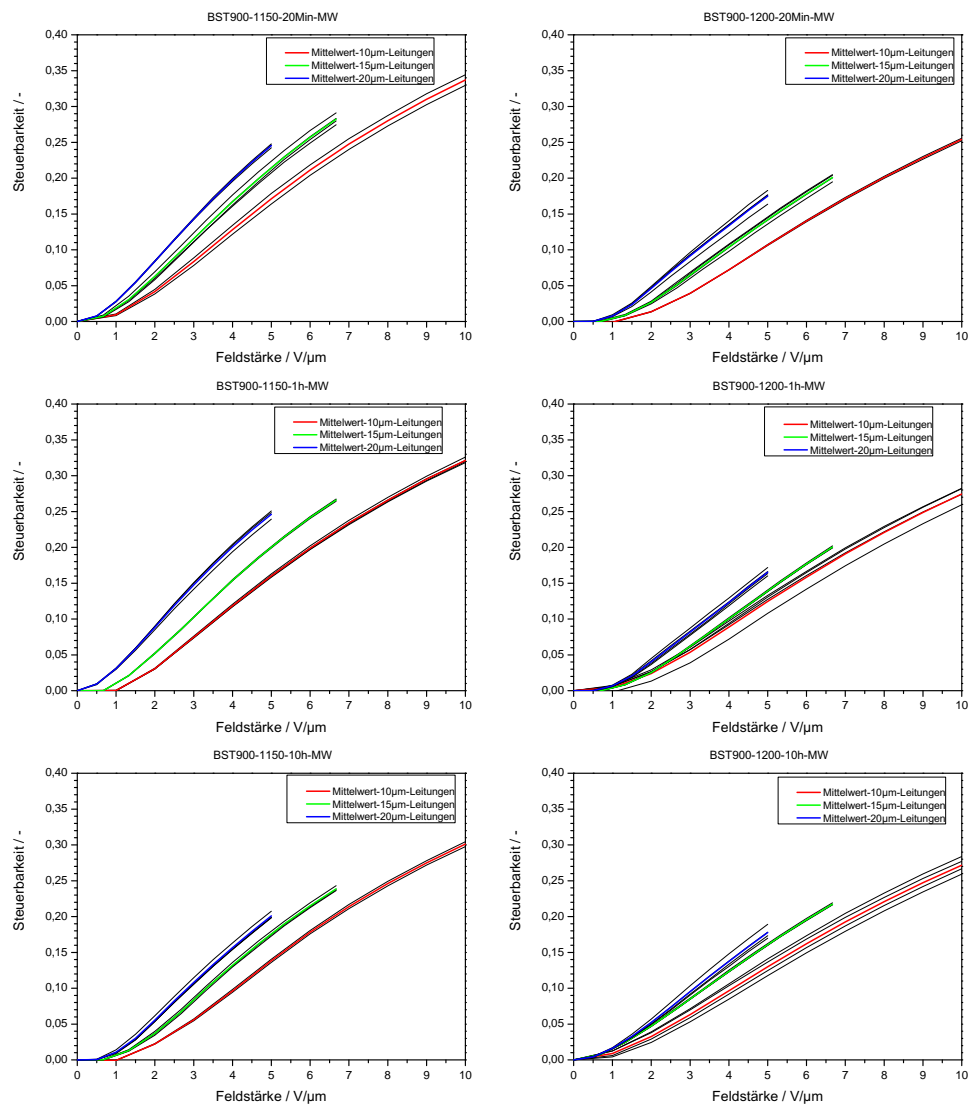


Bild B.39: Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Kopplanarleitung

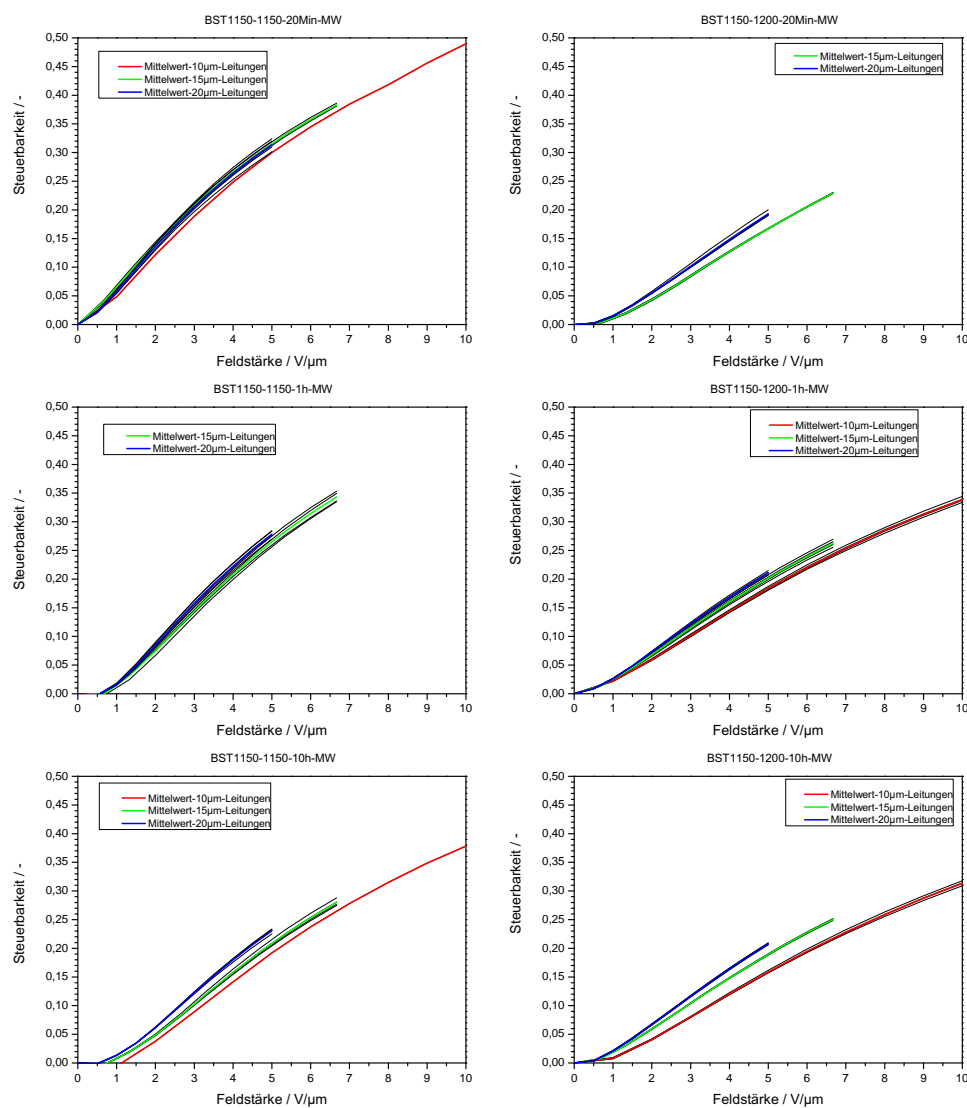


Bild B.40: Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Kopplungsleitungen

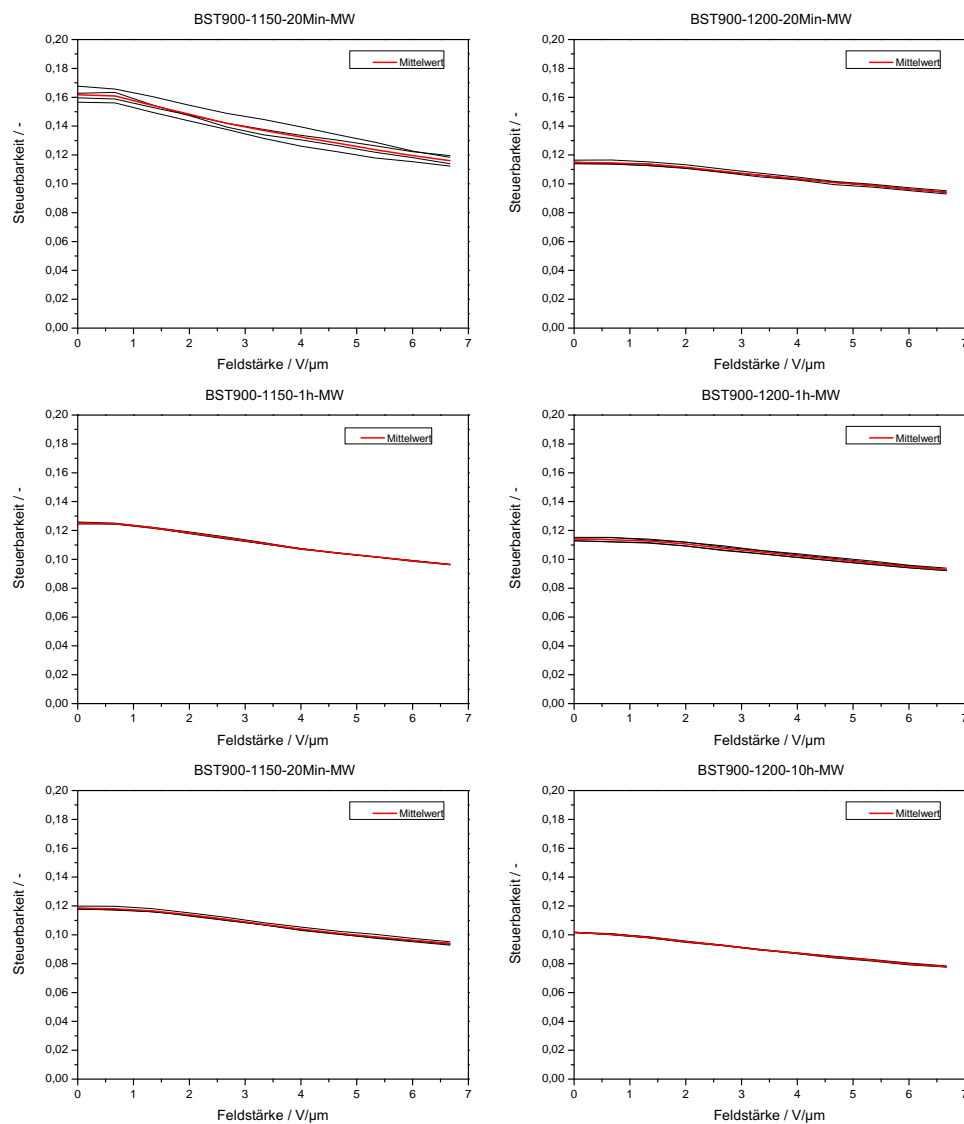


Bild B.41: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST900-Schichten bei 30 GHz, Übersicht der Messung einzelner Kopplanarleitung

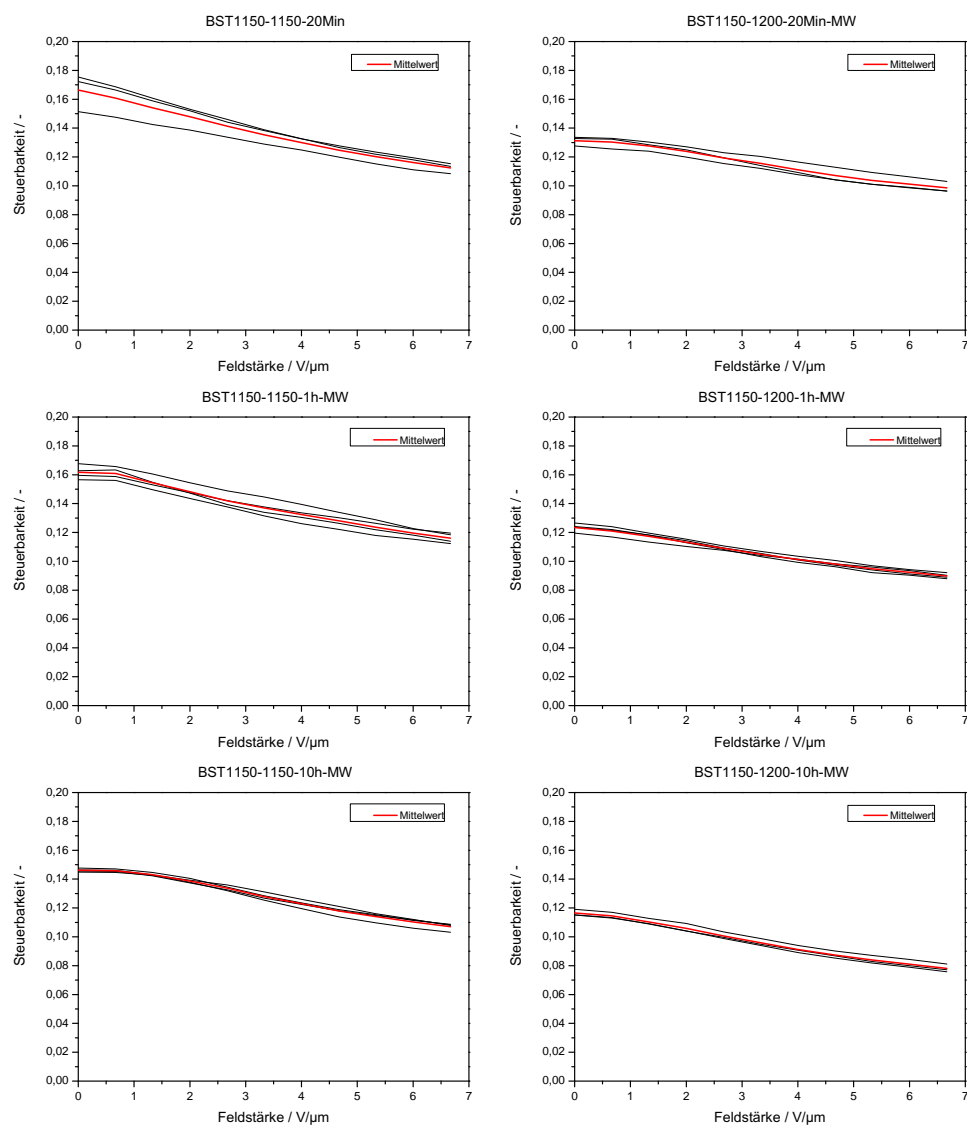


Bild B.42: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der mittels Mikrowellen gesinterten BST1150-Schichten bei 30 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

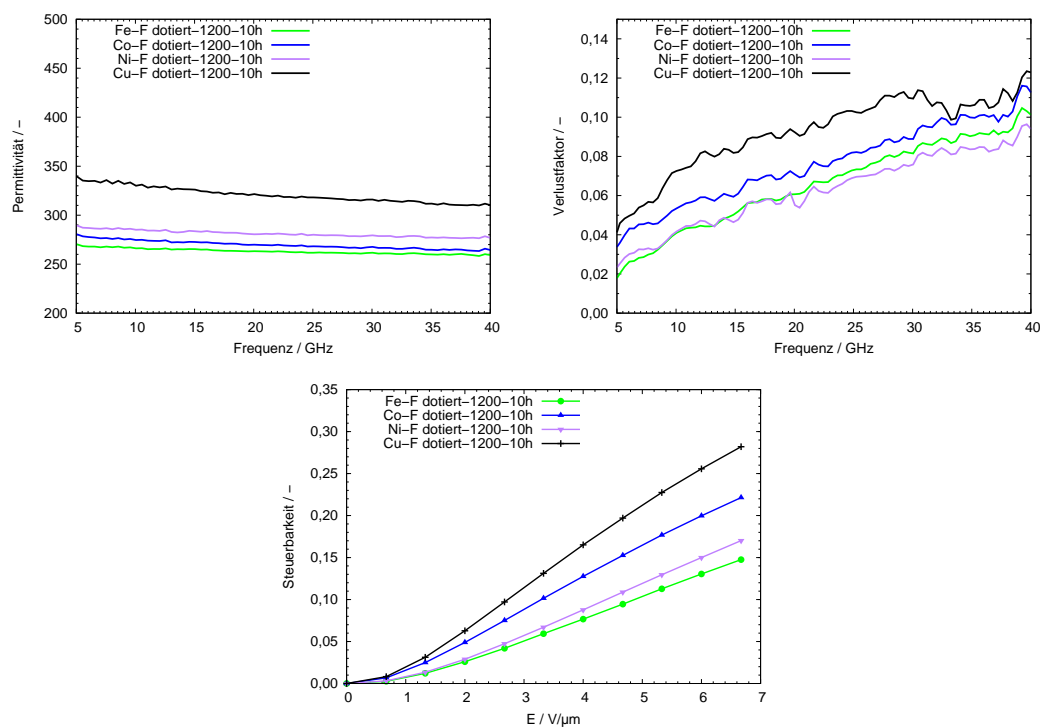


Bild B.43: Frequenzabhängige Permittivität und frefquenzabhängiger Verlustfaktor (oben) und feldstärkeabhängige Steuerbarkeit (unten) der dotierten Dickschichten, 10h bei 1200 °C gesintert

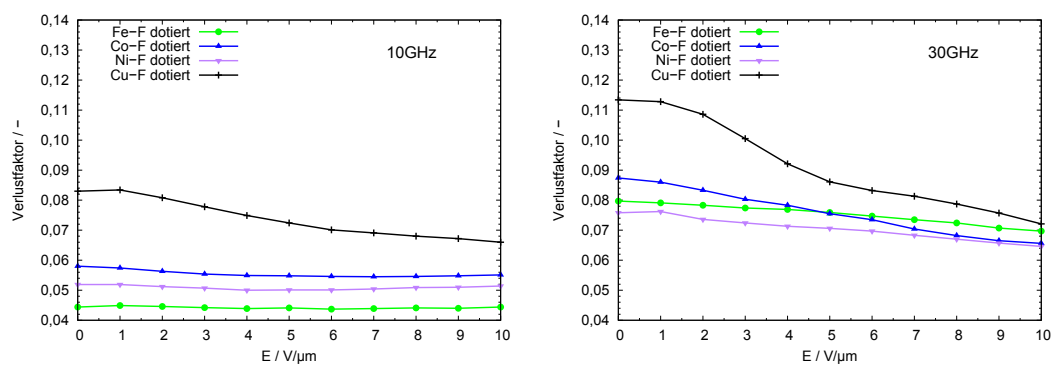


Bild B.44: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der 10h gesinterten Dickschichten bei 10GHz und 30GHz

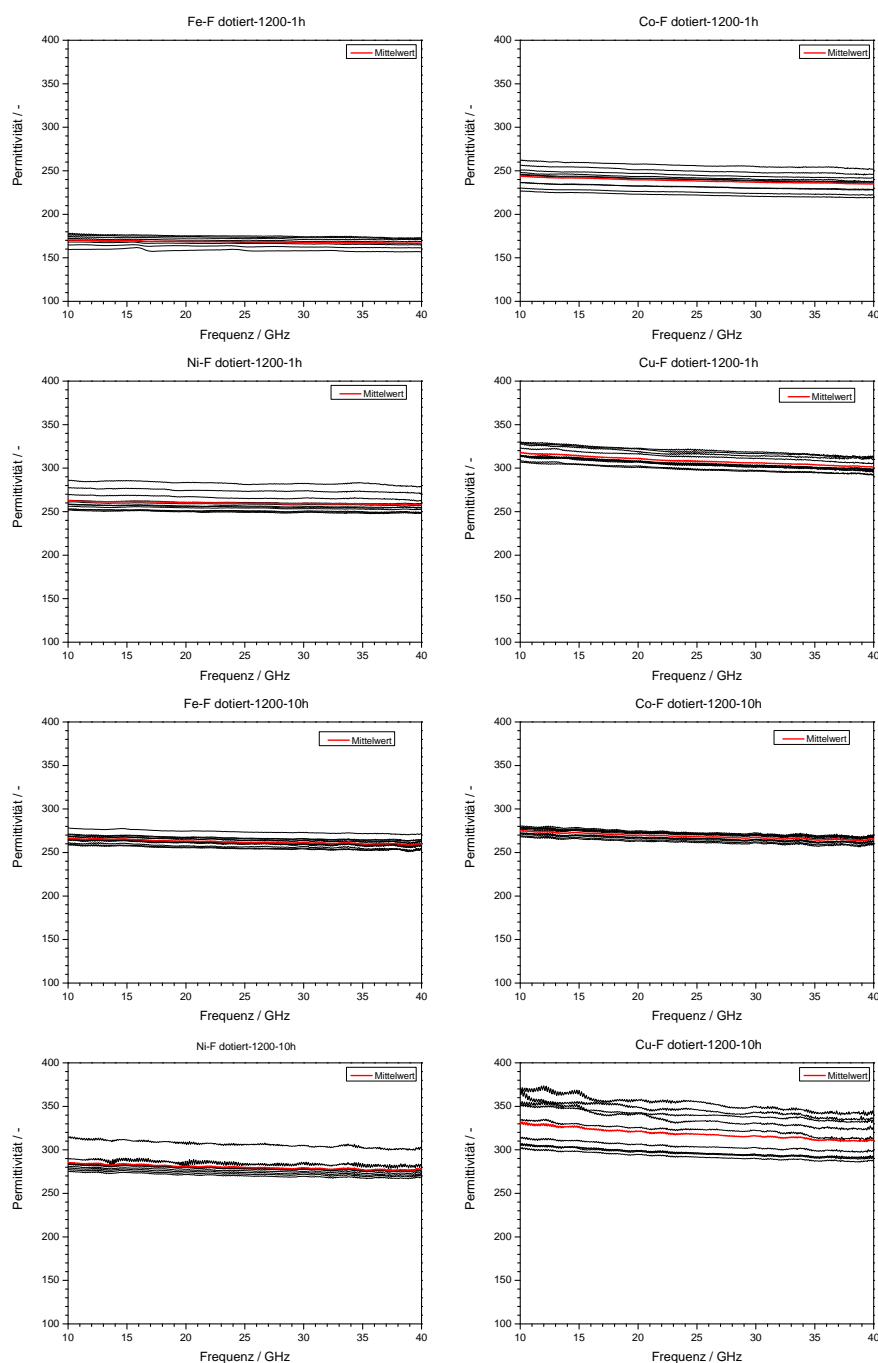


Bild B.45: Frequenzabhängige Permittivität der dotierten Dickschichten im ungesteuerten Zustand für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

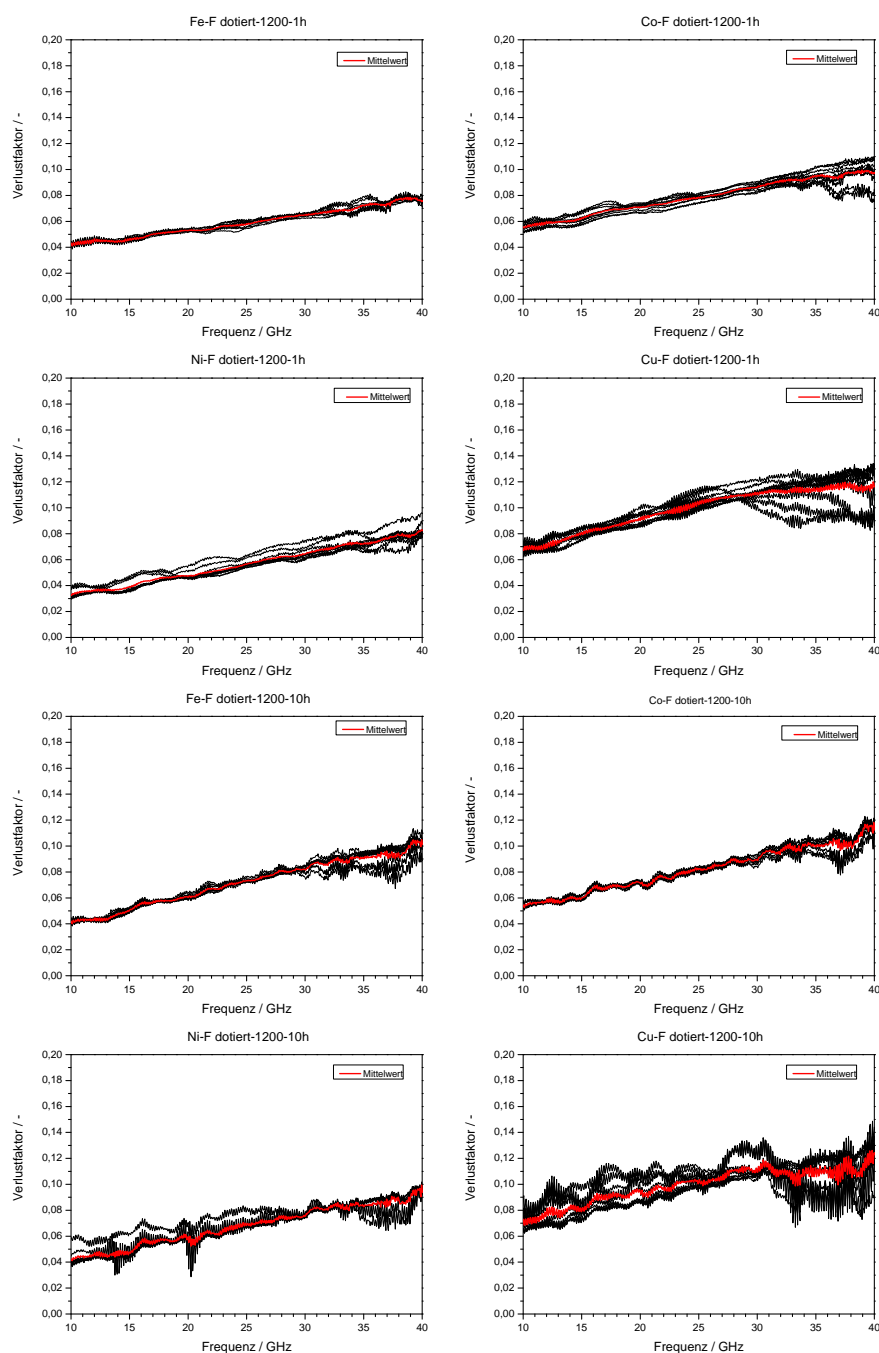


Bild B.46: Frequenzabhängiger Verlustfaktor der dotierten Dickschichten im ungesteuerten Zustand für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

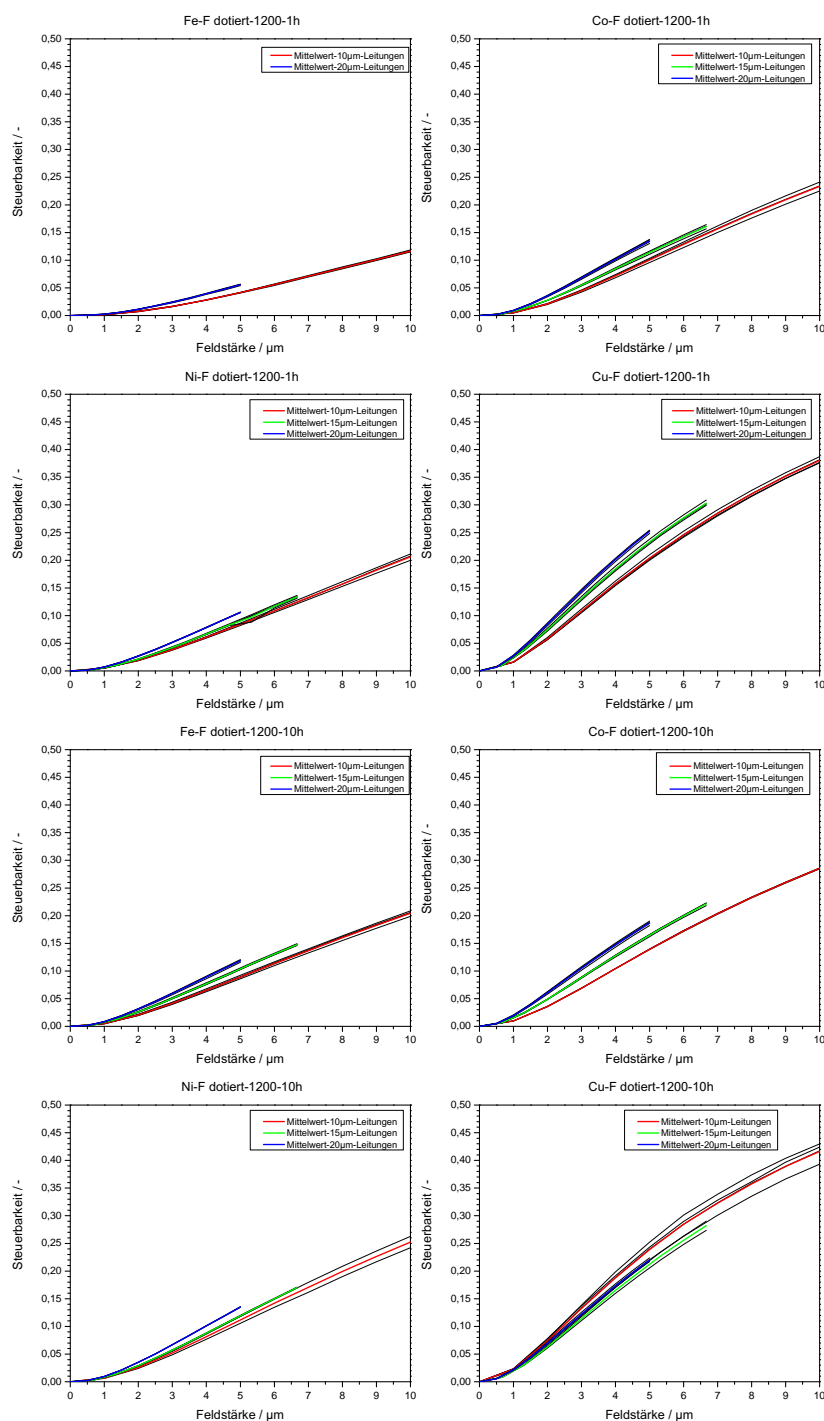


Bild B.47: Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der dotierten Dickschichten bei 10 GHz für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

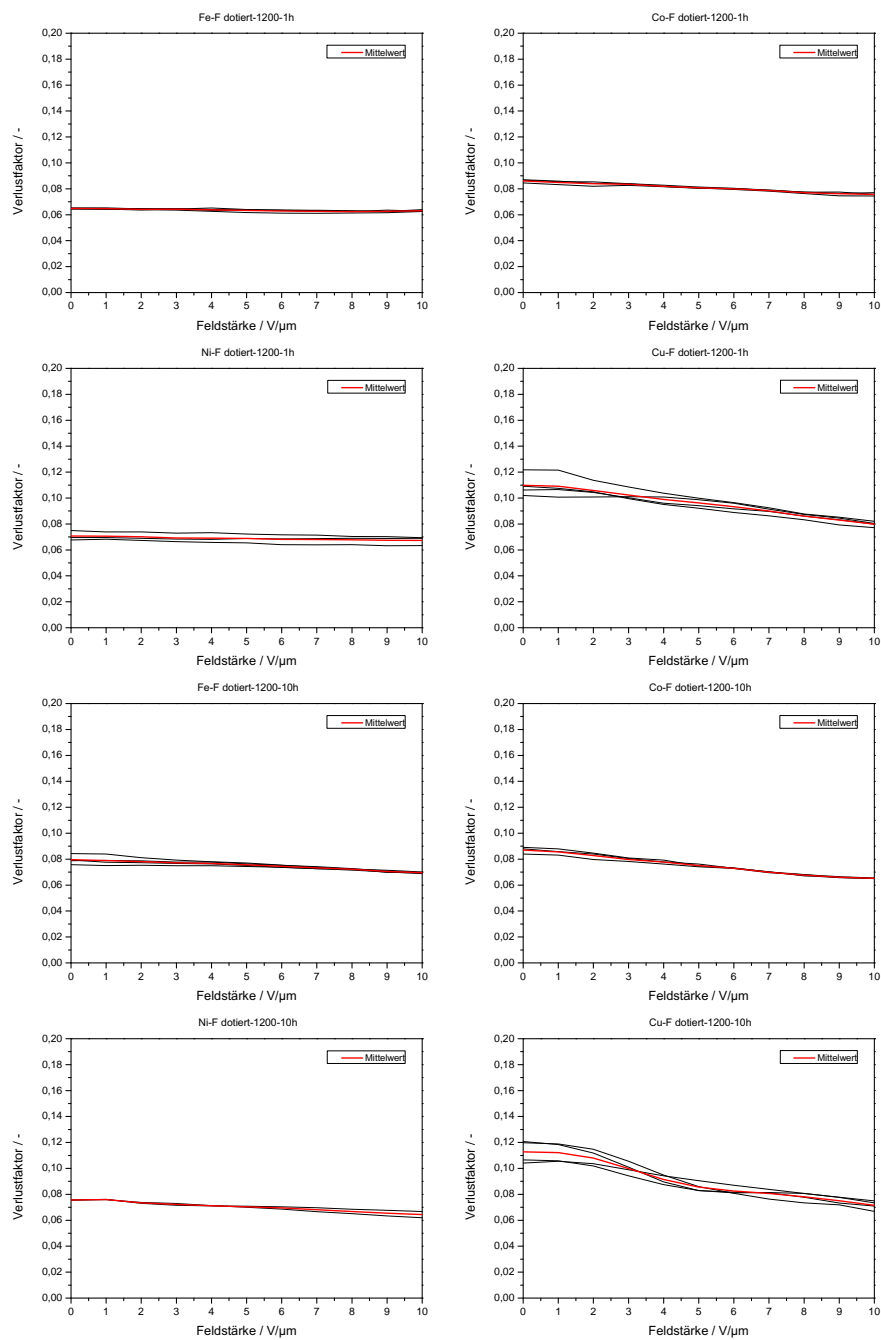


Bild B.48: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der dotierten Dickschichten bei 30 GHz für 1h und 10h Sinterzeit, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

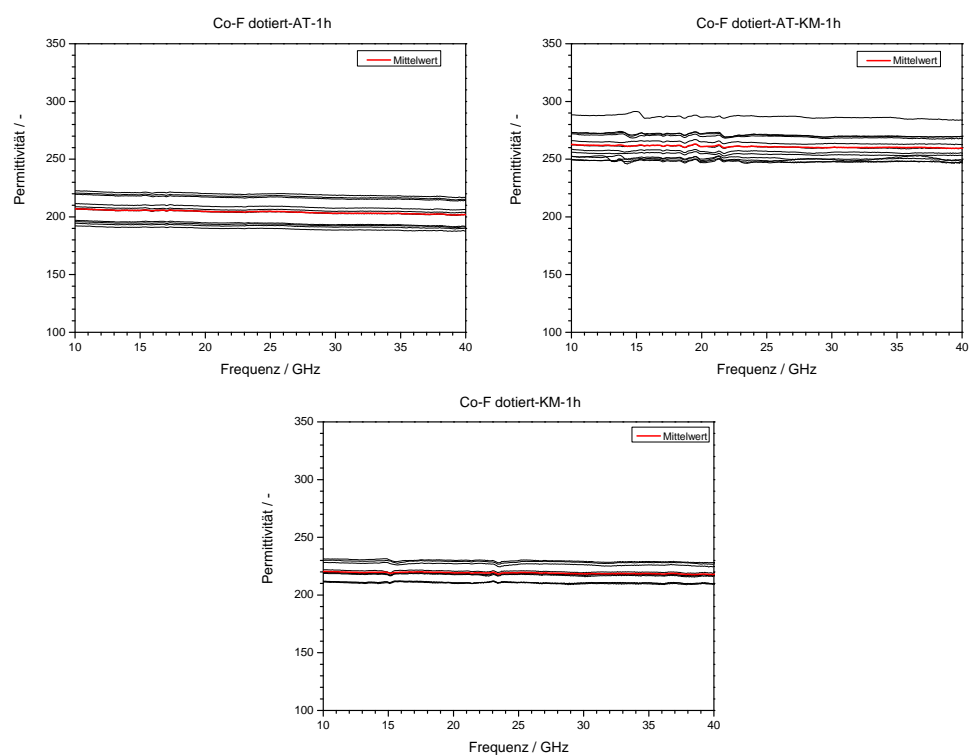


Bild B.49: Frequenzabhängige Permittivität der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

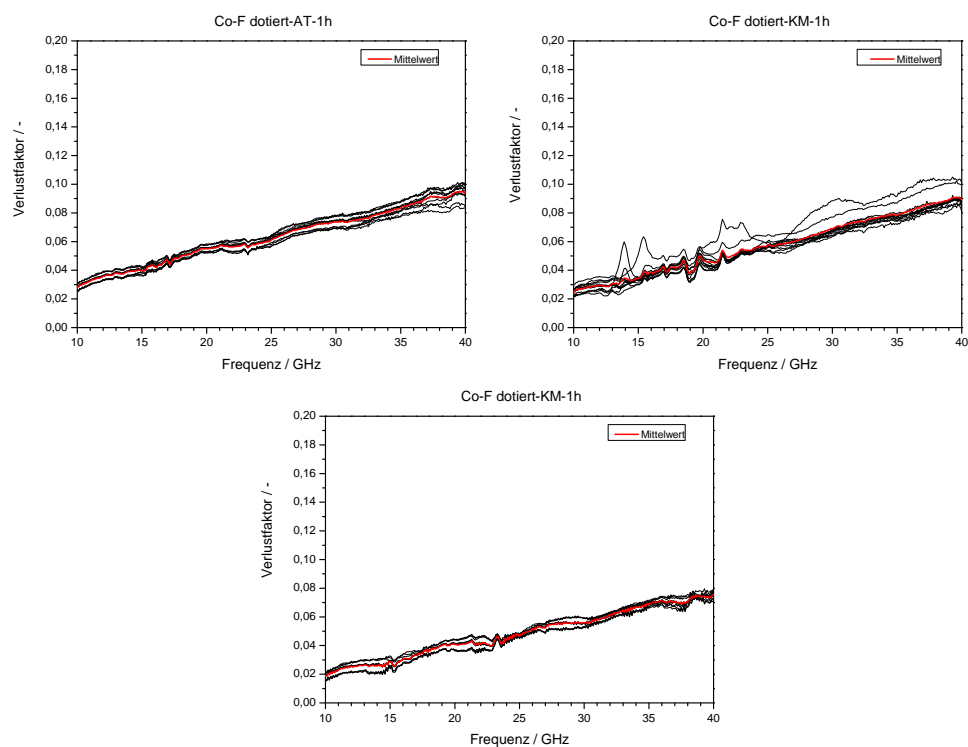


Bild B.50: Frequenzabhängiger Verlustfaktor der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern im ungesteuerten Zustand, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

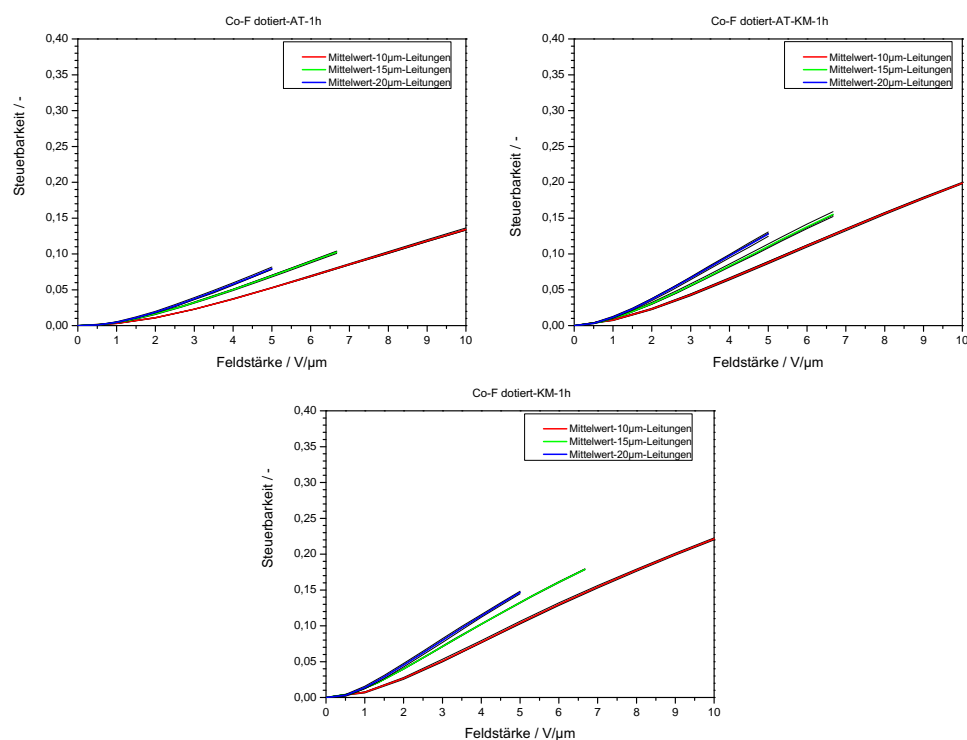


Bild B.51: Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

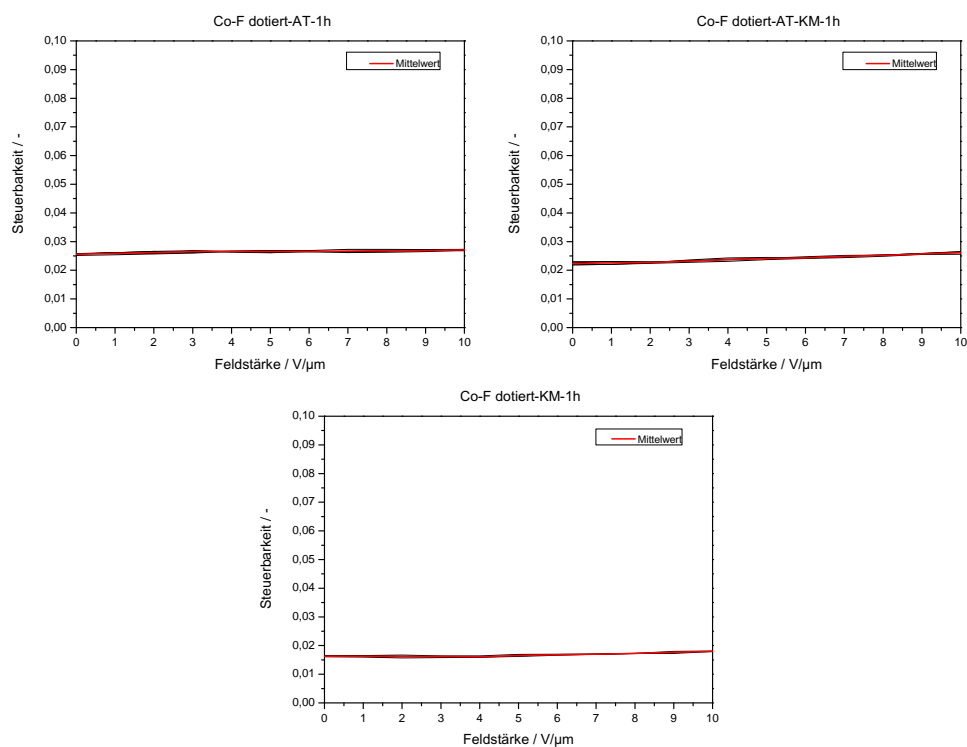


Bild B.52: Feldstärkeabhängiger Verlustfaktor der Co-F dotierten Dickschichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern bei 10 GHz, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

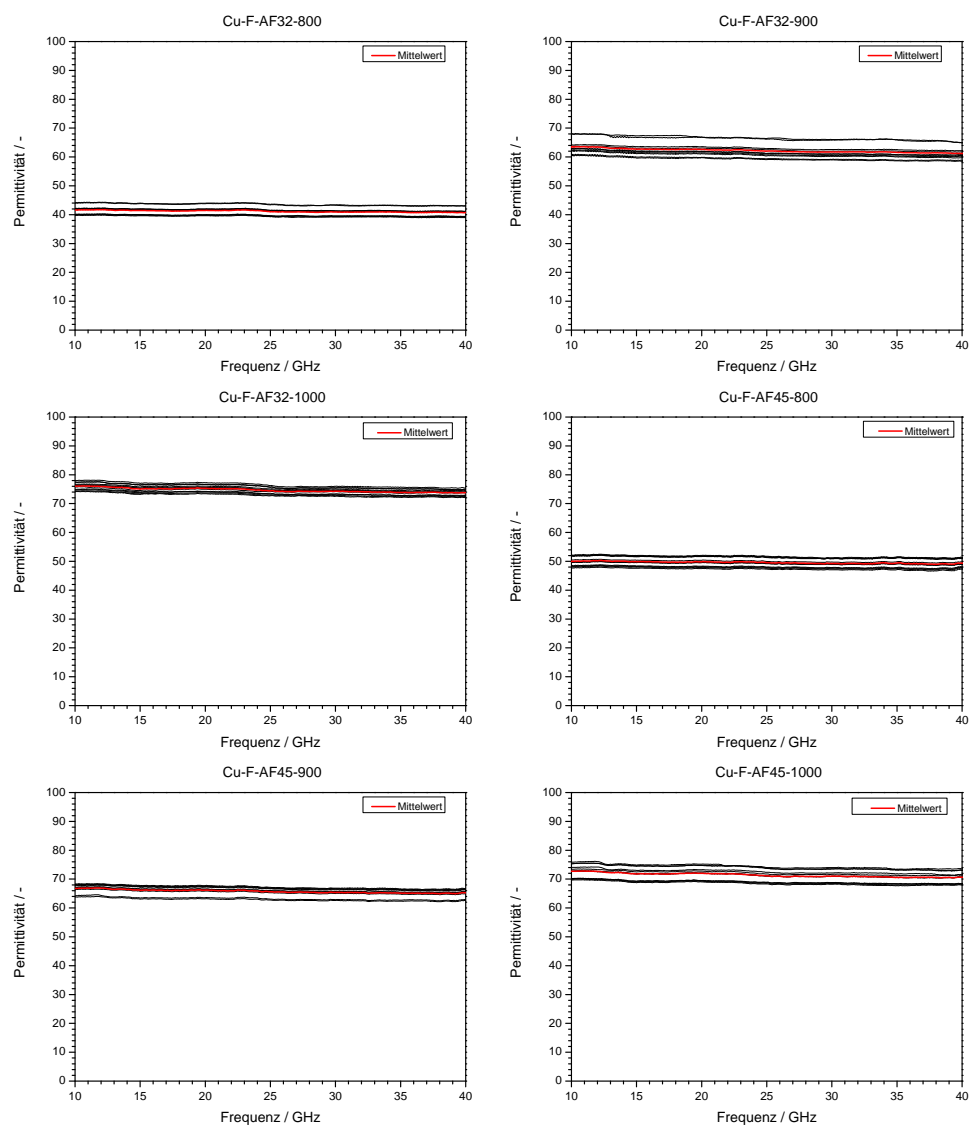


Bild B.53: Frequenzabhängige Permittivität der glaskeramischen Dickschichten für verschiedene Sintertemperaturen, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

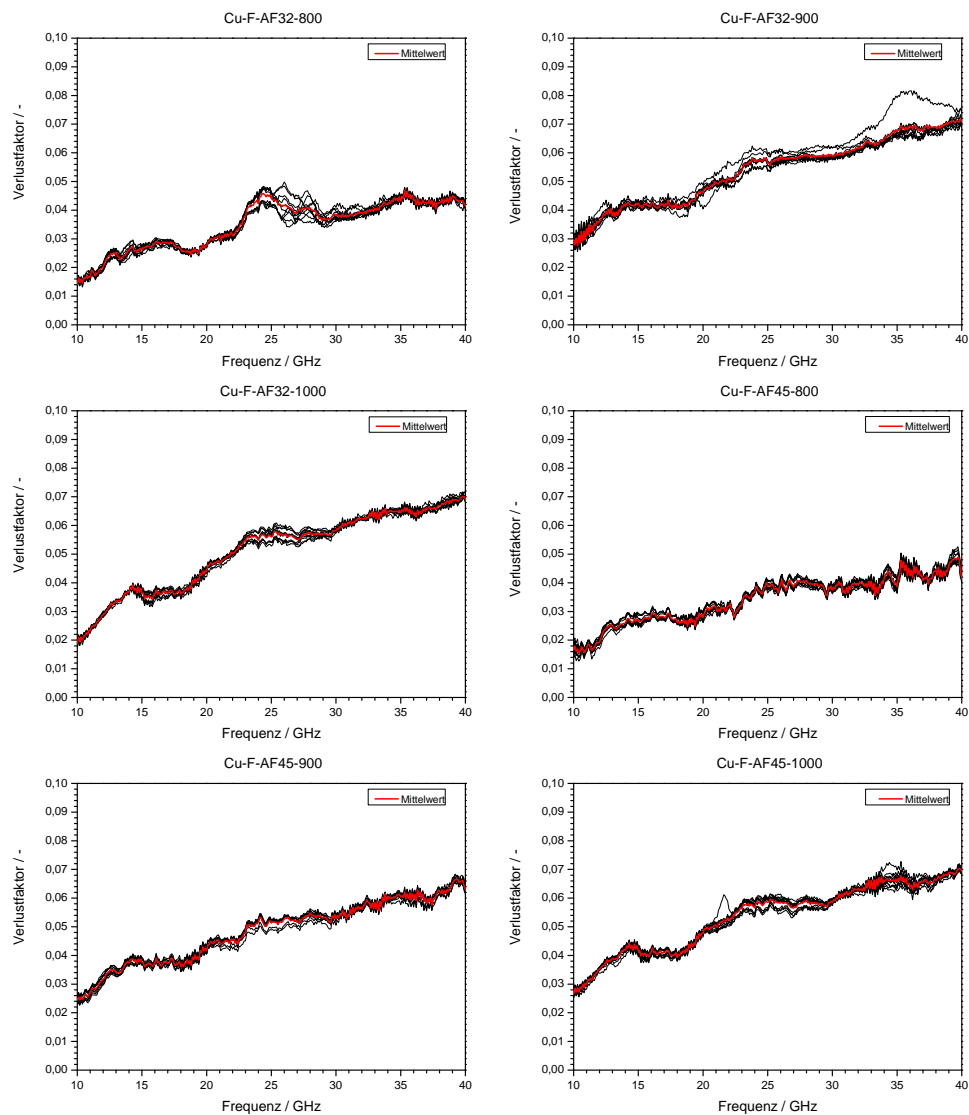


Bild B.54: Frequenzabhängiger Verlustfaktor der glaskeramischen Dickschichten für verschiedene Sintertemperatur, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

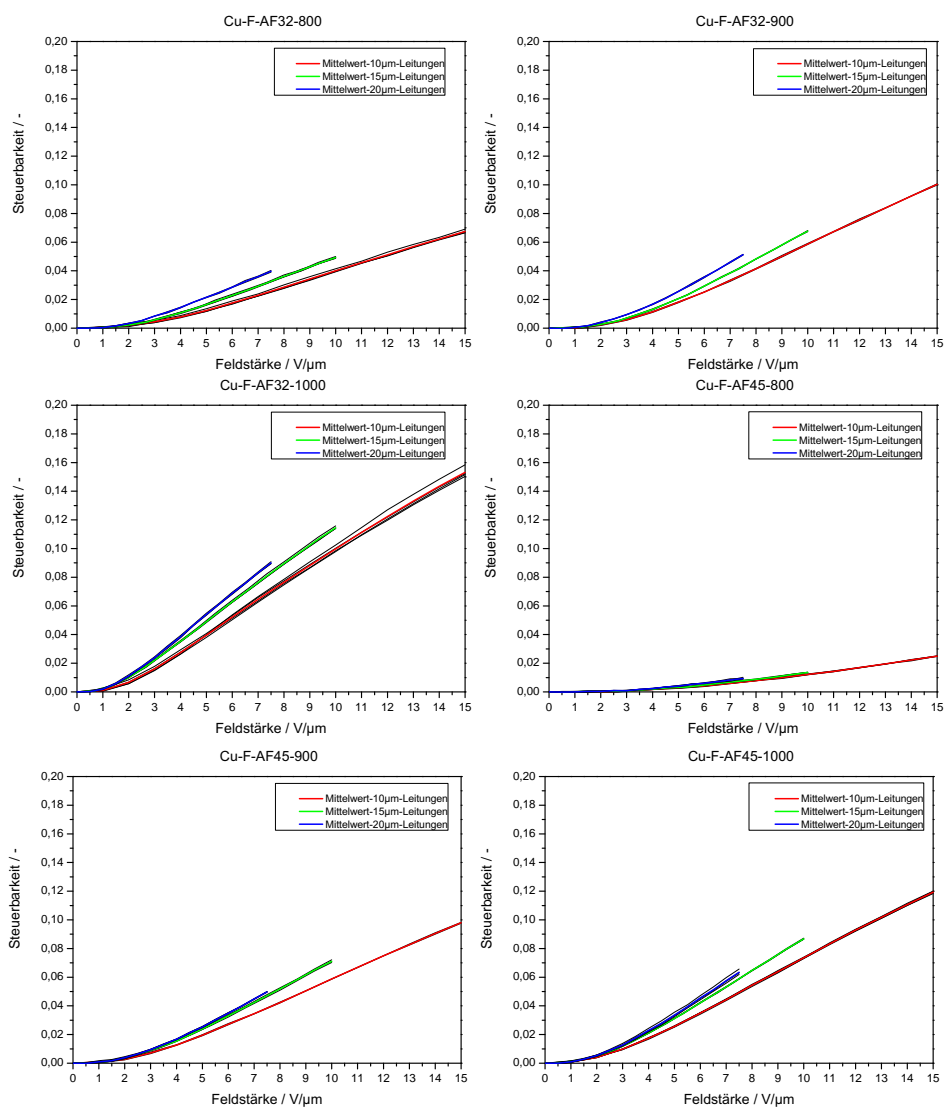


Bild B.55: Feldstärkeabhängige Steuerbarkeit der glaskeramischen Dickschichten für verschiedene Sintertemperaturen, Übersicht der Messung einzelner Koplanarleitung

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Xianghui Zhou
Geburtsdatum: 07.12.1980
Geburtsort: Xi'an, China

Schulische Ausbildung

09.1987 - 07.1992 Grundschule in Xi'an
09.1992 - 07.1998 Mittelschule in Xi'an
09.1998 - 07.2002 Studium der Chemieingenieurwesen an der Northwest Universität, Xi'an, China, Abschluss Bachelor
04.2003 - 12.2006 Studium der Chemieingenieurwesen / Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe, Abschluss Diplom

Tätigkeit

03.2007 - 02.2010 Stipendiat im Graduiertenkolleg TICMO (GRK 1031) am Fachgebiet Mikrowellentechnik der Technischen Universität Darmstadt, abgeordnet zum Institut für Materialforschung III (IMF III), Forschungszentrum Karlsruhe
03.2010 - 09.2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien, Werkstoffprozesstechnik (IAM-WPT, ehemaliges IMF III), Karlsruher Institut für Technologie

Nußloch, den 1. April 2012

Veröffentlichungen

- [1] X. Zhou, H. Geßwein, M. Sazegar, A. Giere, F. Paul, R. Jakoby, J.R. Binder and J. Haußelt. Characterization of Metal (Fe, Co, Ni, Cu) and Fluorine Codoped Barium Strontium Titanate Thick-Films for Microwave Applications. *Journal of Electroceramics*, 24:345–354, 2010.
- [2] A. Giere, X. Zhou, F. Paul, M. Sazegar, Y. Zheng, H. Maune, J. R. Binder and R. Jakoby. Barium Strontium Titanate Thick-Films: Dependency between Dielectric Performance and Their Morphology. *Frequenz*, 62(3-4):47–51, 2008.
- [3] W. Menesklu, F. Paul, X. Zhou, H. Elsenheimer, J. R. Binder and E. Ivers-Tiffée. Nonlinear Ceramics for Tunable Microwave Devices Part I: Materials Properties and Processing. *Microsystem Technologies*, 17:203–211, 2011.
- [4] H. Maune, M. Sazegar, Y. Zheng, X. Zhou, A. Giere, P. Scheele, F. Paul, J. R. Binder and R. Jakoby. Nonlinear Ceramics for Tunable Microwave Devices: Part II: RF-Characterization and Component Design. *Microsystem Technologies*, 17:213–224, 2011.
- [5] M. Sazegar, Y. Zheng, H. Maune, C. Damm, X. Zhou, J.R. Binder and R. Jakoby. Low-Cost Phased-Array Antenna Using Compact Tunable Phase Shifters Based on Ferroelectric Ceramics. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 59(5):1265-1273, 2011
- [6] M. Sazegar, Y. Zheng, H. Maune, C. Damm, X. Zhou and R. Jakoby. Compact Tunable Phase Shifters on Screen-Printed BST for Balanced Phased Arrays. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 59(12):3331–3337, 2011.
- [7] Y. Zheng, M. Sazegar, H. Maune, X. Zhou, J.R. Binder and R. Jakoby. Compact Substrate Integrated Waveguide Tunable Filter Based on Ferroelectric Ceramics. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 21(9):477–479, 2011
- [8] A. Friederich, X. Zhou, M. Sazegar, J. Haußelt, R. Jakoby, M.J. Hoffmann and J.R. Binder. The Influence of Processing on the Microstructure and the Microwave Properties of Co-F-Codoped Barium Strontium Titanate Thick-Films. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(4):875 – 882, 2012.

Tagungsbeiträge:

- [1] X. Zhou, M. Sazegar, G. Link, A. Giere, J.R. Binder, J. Haußelt and R. Jakoby. The Influence of Sintering Process on the Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Thick-Films for Tunable Microwave Applications. In *2009 Joint Meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, 2009.
- [2] X. Zhou, M. Sazegar, H. Geßwein, J.R. Binder, J. Haußelt and R. Jakoby. Dotierte $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten für Steuerbare Passive

Mikrowellenkomponenten. In 2. *GMM-Workshop: Technologie und Werkstoffe der Mikrosystem- und Nanotechnik*, 2010.

[3] X. Zhou, M. Sazegar, H. Geßwein, J.R. Binder, R. Jakoby and J. Haußelt. Untersuchungen zum Einfluss der Thermischen Prozessführung auf die Dielektrischen Hochfrequenzeigenschaften Undotierter $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dickschichten. In *Deutsche Keramische Gesellschaft - Jahrestagung 2011*, 2011.

[4] A. Giere, Y. Zheng, H. Maune, M. Sazegar, F. Paul, X. Zhou, J.R. Binder, S. Müller and R. Jakoby. Tunable Dielectrics for Microwave Applications. *ISAF 2008. 17th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, volume 2, pages 1 –2, 2008.

[5] M. Sazegar, Yuliang Zheng, H. Maune, X. Zhou, C. Damm and R. Jakoby. Compact Artificial Line Phase Shifter on Ferroelectric Thick-Film Ceramics. In *Microwave Symposium Digest (MTT), 2010 IEEE MTT-S International*, pages 860 – 863, 2010.

[6] M. Sazegar, Y. Zheng, H. Maune, X. Zhou, C. Damm and R. Jakoby. Compact Left Handed Coplanar Strip Line Phase Shifter on Screen-Printed Barium Strontium Titanate Substrate. In *Microwave Symposium Digest (MTT), 2011 IEEE MTT-S International*, 2011.

[7] M. Sazegar, A. Mehmood, Y. Zheng, H. Maune, X. Zhou, J.R. Binder and R. Jakoby. Compact Tunable Loaded Line Phase Shifter Based on Screen Printed BST Thick Film. In *German Microwave Conference (GeMIC)*, 2011.

[8] Y. Zheng, H. Maune, M. Sazegar, X. Zhou, E. Gonzalez, A. Mehmood, B Baumgarten and R. Jakoby. Ferroelectric Thick-Film Components for Reconfigurable Wireless Communications. In *European Meeting on Ferroelectricity (EMF2011)*, 2011.